МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. М. КИМ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издание третье, исправленное и дополненное

Рекомендовано
Учебно-методическим объединением университетов
Российской Федерации в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений педагогического,
биологического, медико-биологического и других профилей

СИБИРСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НОВОСИБИРСК • 2002

. . 13
. . 14
. . 17
. . 20
. . 21
. . 22
. . 22
. . 25
. 28
. 28
. 28
. 31
. 34
. 41
. 46
. 48
. 61
. 69
. 69
. 74
. 75
. 75
76
79
79
82
86
86
87
87
91
99
02

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2
К40

Рекомендовано к печати
Научно-методическим советом по химии Минобразования РФ

Рецензенты:
Директор Института органической химии УрО РАН,
академик РАН *О. Н. Чупахин*

Кафедра органической химии Новосибирского государственного университета

Заведующий кафедрой органической химии
Томского политехнического университета, заслуженный химик РФ,
доктор химических наук, профессор *В. Д. Филимонов*

Заведующий кафедрой химии Красноярского государственного педагогического университета, доктор химических наук, профессор *Л. М. Горностаев*;
кандидат химических наук, доцент *В. Т. Сакилиди*

Заведующий кафедрой химии Сибирского государственного университета путей сообщения, доктор химических наук, профессор *С. А. Кутолин*

Ким А. М.

К40 Органическая химия: Учеб. пособие. — 3-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. — 971 с.
ISBN 5-94087-036-8

Рассматриваются современные теоретические представления, синтетические аспекты органической химии, экологические проблемы производства и применения органических продуктов.

Большое внимание уделено методологии изучения органической химии. Пособие снабжено многочисленными методическими рекомендациями, примерами, задачами и упражнениями.

Для студентов и преподавателей высших учебных заведений, учителей, а также учащихся химико-биологических классов средних учебных заведений.

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2

ISBN 5-94087-036-8

© Ким А. М., 1996
© Ким А. М., 2002

Оглавление

Предисловие к третьему изданию 13

Предисловие ко второму изданию 14

Предисловие к первому изданию 17

Введение 20

Предмет органической химии 21
Краткий исторический обзор органической химии 22
Первые теоретические воззрения 22
Теория химического строения А. М. Бутлерова 25

I. АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ 28

1.1. Введение 28
1.2. Электронная теория строения атомов 28
1.3. Корпускулярные свойства света и волновые свойства частиц 31
1.4. Квантовая или волновая механика 34
1.5. Многоэлектронные атомы 41
1.6. Природа химической связи 46
1.7. Типы химической связи 48
1.8. Межмолекулярные взаимодействия 61
1.9. Химические связи элементов второго периода 69
1.9.1. Углерод 69
1.9.2. Другие элементы второго периода 74
1.10. Физические свойства ковалентной связи 75
1.10.1. Длина связи 75
1.10.2. Валентные углы 76
1.10.3. Энергии разрыва связей 79
1.10.4. Дипольные моменты 79
Задачи и упражнения 82

II. МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ 86

2.1. Межмолекулярные электронные взаимодействия 86
2.2. Внутримолекулярные электронные взаимодействия 87
2.2.1. Индуктивный эффект 87
2.2.2. Сопряженные системы, особенности строения 91
2.2.3. Мезомерный эффект 99
2.2.4. Гиперконъюгация 102

2.2.5. Пространственные эффекты . . . 103
Задачи и упражнения . . . 105

III. ИЗОМЕРИЯ . . . 108
3.1. Структурная изомерия . . . 109
3.2. Пространственная изомерия . . . 110
3.2.1. Геометрическая (*цис-*, *транс-*) изомерия . . . 110
3.2.2. Оптическая изомерия . . . 111
3.2.2.1. Термины, используемые при рассмотрении оптической изомерии . . . 113
3.2.2.2. Структуры, способные существовать в виде энантиомеров . . . 116
3.2.2.3. Способы изображения трехмерных объектов . . . 120
3.2.2.4. Относительная и абсолютная конфигурация . . . 121
3.2.2.5. Соединения с несколькими хиральными центрами . . . 125
3.2.3. Конформационная изомерия . . . 130
Задачи и упражнения . . . 133

IV. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ . . . 137

V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ . . . 143
5.1. Термодинамика химических реакций . . . 143
5.2. Кинетика химических реакций . . . 148
5.2.1. Порядок простых реакций . . . 148
5.2.2. Энергия активации . . . 151
5.2.3. Влияние температуры на скорость реакции . . . 152
5.2.4. Влияние растворителя на скорость реакции . . . 154
5.2.5. Катализ в органической химии . . . 156
5.3. Типы элементарных процессов . . . 166
5.4. Классификация химических реакций . . . 168
5.4.1. Классификация по числу реагирующих частиц . . . 169
5.4.2. Классификация по результатам реакции . . . 169
5.4.3. Классификация по природе реагирующих частиц . . . 171
5.5. Реагирующие органические частицы . . . 172
5.5.1. Свободные радикалы . . . 172
5.5.2. Электрофилы . . . 173
5.5.3. Нуклеофилы . . . 174
5.5.4. Карбены . . . 175
5.5.5. Катион-радикалы . . . 175
5.5.6. Анион-радикалы . . . 176
5.5.7. Илиды . . . 177
Задачи и упражнения . . . 178

VI. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ . . . 180
6.1. Теория электролитической диссоциации . . . 180
6.2. Протолитическая теория Бренстеда – Лоури . . . 181
6.2.1. Кислотность и основность разбавленных растворов кислот и оснований . . . 183

6.2.2. Кислотность сильных кислот. Функции кислотности Гаммета H_0 . . . 187
6.3. Теория кислот и оснований Льюиса . . . 190
6.4. Теория жестких и мягких кислот и оснований . . . 191
Задачи и упражнения . . . 193

VII. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . 195

VIII. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . 198
Задачи и упражнения . . . 212

IX. АЛКАНЫ . . . 214
9.1. Практическое значение алканов . . . 216
9.2. Нахождение алканов в природе . . . 218
9.3. Строение алканов . . . 218
9.4. Физические свойства алканов . . . 220
9.5. Химические свойства алканов . . . 222
9.5.1. Галогенирование . . . 226
9.5.2. Нитрование . . . 228
9.5.3. Сульфохлорирование и сульфирование . . . 230
9.5.4. Окисление . . . 230
9.5.5. Реакции алканов ионного (гетеролитического) типа . . . 237
9.6. Нефть, продукты нефтепереработки . . . 239
9.6.1. Происхождение нефти . . . 239
9.6.2. Первичная переработка нефти. Продукты перегонки нефти . . . 240
9.6.3. Моторное топливо. Октановое число . . . 241
9.6.4. Вторичная переработка нефти. Крекинг . . . 242
9.6.5. Химические превращения при крекинге . . . 245
9.6.6. Синтетическое моторное топливо . . . 248
9.6.6.1. Гидрогенизация угля (процесс Бергиуса) . . . 248
9.6.6.2. Синтез Фишера – Тропша . . . 249
9.6.6.3. Синтез алканов на основе метанола . . . 249
9.7. Препаративные способы получения алканов . . . 250
9.7.1. Синтезы с сохранением углеродного скелета . . . 251
9.7.2. Синтезы с изменением углеродного скелета . . . 252
9.8. Экологическое послесловие . . . 253
Задачи и упражнения . . . 255

X. АЛКЕНЫ . . . 257
10.1. Физические свойства алкенов . . . 257
10.2. Строение алкенов . . . 258
10.3. Химические свойства алкенов . . . 259
10.3.1. Реакции присоединения . . . 260
10.3.1.1. Гидрирование алкенов (гидрогенизация) . . . 260
10.3.1.2. Гомогенное гидрирование алкенов . . . 263

10.3.2. Реакции электрофильного присоединения к алкенам . . . 266
10.3.2.1. Бромирование алкенов . . . 266
10.3.2.2. Направление электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова . . . 270
10.3.2.3. Примеры реакций электрофильного присоединения . . . 272
10.3.3. Реакции радикального присоединения . . . 278
10.3.4. Реакции присоединения карбенов . . . 279
10.3.5. Реакции радикального замещения . . . 280
10.3.6. Окисление алкенов . . . 282
10.3.6.1. Автоокисление . . . 282
10.3.6.2. Окисление до окисей . . . 282
10.3.6.3. *транс*-Окисление до гликолей . . . 283
10.3.6.4. *цис*-Окисление до гликолей . . . 284
10.3.6.5. Озонолиз алкенов . . . 284
10.3.6.6. Глубокое окисление . . . 285
10.4. Практическое значение алкенов . . . 286
10.5. Полимеризация алкенов. Полиолефины . . . 288
10.5.1. Радикальная полимеризация . . . 289
10.5.2. Катионная полимеризация . . . 291
10.5.3. Анионная полимеризация . . . 292
10.5.4. Координационная полимеризация . . . 293
10.6. Получение алкенов . . . 295
10.6.1. Получение алкенов с сохранением углеродной цепи . . . 296
10.6.2. Получение алкенов с изменением углеродной цепи . . . 302
10.7. Экологическое послесловие . . . 303
Задачи и упражнения . . . 305

XI. АЛКИНЫ . . . 310

11.1. Физические свойства алкинов . . . 310
11.2. Строение алкинов . . . 310
11.3. Химические свойства алкинов . . . 312
11.3.1. Реакции присоединения . . . 312
11.3.1.1. Электрофильное присоединение . . . 313
11.3.1.2. Нуклеофильное присоединение . . . 317
11.3.1.3. Радикальное присоединение . . . 320
11.3.1.4. Присоединение карбенов к алкинам . . . 320
11.3.1.5. Восстановление алкинов . . . 320
11.3.2. Кислотные свойства алкинов . . . 322
11.3.3. Окисление алкинов . . . 323
11.3.4. Реакции олигомеризации . . . 324
11.4. Практическое значение алкинов . . . 325
11.5. Получение алкинов . . . 327
11.6. Экологическое послесловие . . . 327
Задачи и упражнения . . . 328

XII. АЛКАДИЕНЫ . . . 332

12.1. Строение сопряженных алкадиенов . . . 332
12.2. Химические свойства 1,3-алкадиенов . . . 334
12.2.1. Электрофильное присоединение . . . 334
12.2.2. Гидрирование 1,3-алкадиенов . . . 336
12.2.3. Радикальное присоединение . . . 337
12.2.4. 1,4-Циклоприсоединение. Реакция Дильса – Альдера . . . 338
12.2.5. Полимеризация 1,3-алкадиенов . . . 341
12.3. Получение 1,3-алкадиенов . . . 346
12.4. Экологическое послесловие . . . 347
Задачи и упражнения . . . 349

XIII. ПРИРОДНЫЕ ИЗОПРЕНОИДЫ. ТЕРПЕНЫ . . . 353

13.1. Монотерпены . . . 354
13.2. Сесквитерпены . . . 358
13.3. Дитерпены . . . 361
13.4. Каротиноиды . . . 362

XIV. ЦИКЛОАЛКАНЫ . . . 364

14.1. Номенклатура циклоалканов . . . 365
14.2. Строение моноциклоалканов . . . 366
14.3. Химические свойства циклоалканов . . . 371
14.4. Полиэдрические органические соединения . . . 373
14.5. Практическое значение циклоалканов . . . 374
Задачи и упражнения . . . 376

XV. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ) . . . 378

15.1. Строение бензола . . . 378
15.2. Ароматичность . . . 383
15.3. Химические свойства бензола . . . 388
15.3.1. Электрофильное замещение в ароматическом ряду . . . 389
15.3.2. Реакции присоединения бензола . . . 403
15.4. Замещенные бензолы . . . 404
15.4.1. Характер ориентации при электрофильном замещении в ароматическом ряду . . . 405
15.4.2. Алкилбензолы . . . 412
15.5. Многоядерные ароматические углеводороды . . . 415
15.5.1. Реакции электрофильного замещения многоядерных ароматических углеводородов . . . 416
15.5.2. Реакции окисления многоядерных ароматических углеводородов . . . 419
15.5.3. Реакции гидрирования многоядерных ароматических углеводородов . . . 421
15.6. Источники ароматических углеводородов . . . 422
15.7. Экологическое послесловие . . . 424
Задачи и упражнения . . . 426

XVI. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ 430
16.1. Физические свойства галогенуглеводородов 431
16.2. Строение галогенуглеводородов 433
16.3. Химические свойства алкилгалогенидов 436
16.3.1. Реакции нуклеофильного замещения 437
16.3.1.1. Механизмы реакций нуклеофильного замещения . . 439
16.3.2. Реакции отщепления (элиминирования) 453
16.3.3. Реакции восстановительного расщепления 460
16.3.4. Реакции радикального замещения при насыщенном атоме углерода 462
16.4. Химические свойства арилгалогенидов 463
16.4.1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах 463
16.4.2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах 465
16.5. Винилгалогениды 468
16.6. Аллил-, бензилгалогениды 469
16.7. Ди- и полигалогенуглеводороды 470
16.8. Фторуглеводороды 472
16.9. Практическое значение галогенуглеводородов 474
16.10. Способы получения галогенуглеводородов 479
16.11. Экологическое послесловие 484
Задачи и упражнения 485

XVII. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ 489
17.1. Физические свойства спиртов и фенолов 490
17.2. Химические свойства спиртов и фенолов 494
17.2.1. Спирты и фенолы как кислоты 494
17.2.2. Спирты и фенолы как основания и нуклеофильные реагенты 496
17.2.3. Реакции нуклеофильного замещения в спиртах и фенолах 501
17.2.4. Реакции дегидратации спиртов 506
17.2.5. Реакции электрофильного замещения в фенолах 507
17.2.6. Окисление спиртов и фенолов 518
17.2.7. Восстановление спиртов и фенолов 522
17.3. Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений 522
17.4. Многоатомные спирты и фенолы 529
17.5. Природные спирты и фенолы 531
17.6. Практическое значение спиртов и фенолов 536
17.7. Способы получения спиртов и фенолов 543
17.8. Экологическое послесловие 547
Задачи и упражнения 548

XVIII. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ 550
18.1. Химические свойства простых эфиров 551

18.2. Циклические простые эфиры 554
18.3. Макроциклические простые эфиры (краун-эфиры) 557
Задачи и упражнения 560

XIX. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ 561
19.1. Физические свойства альдегидов и кетонов 562
19.2. Особенности строения альдегидов и кетонов 563
19.3. Химические свойства альдегидов и кетонов 564
19.3.1. Реакции присоединения 565
19.3.1.1. Реакции с азотцентрированными нуклеофилами 567
19.3.1.2. Реакции с кислородцентрированными нуклеофилами 569
19.3.1.3. Реакции с галогенцентрированными нуклеофилами 576
19.3.1.4. Реакции с углеродцентрированными нуклеофилами 577
19.3.1.4.1. Реакции с *n*-нуклеофилами 577
19.3.1.4.2. Кето-енольная таутомерия 580
19.3.1.4.3. Альдольно-кротоновая конденсация 583
19.3.1.4.4. Обобщение реакций альдегидов и кетонов с С–Н-кислотами 589
19.3.1.4.5. Реакции с π-нуклеофилами (С–Н-кислоты, алкены, арены) 594
19.3.1.4.6. Реакции неенолизующихся альдегидов 596
19.3.2. Реакции замещения по связи C_α–Н альдегидов и кетонов 597
19.3.3. Окисление альдегидов и кетонов 600
19.3.3.1. Окисление альдегидов 600
19.3.3.2. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов 603
19.3.3.3. Окисление кетонов 604
19.3.4. Восстановление альдегидов и кетонов 605
19.3.4.1. Восстановление до спиртов 605
19.3.4.2. Восстановление до углеводородов 607
19.3.4.3. Восстановление в биологических системах 608
19.4. Природные альдегиды и кетоны 609
19.5. Практическое значение альдегидов и кетонов 610
19.6. Получение альдегидов и кетонов 617
19.6.1. Промышленные методы получения альдегидов и кетонов 617
19.6.2. Препаративные методы получения альдегидов и кетонов 620
19.7. Экологическое послесловие 623
Задачи и упражнения 624

XX. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ 628
20.1. Физические свойства карбоновых кислот 631

20.2. Химические свойства карбоновых кислот . . . 635
20.2.1. Кислотно-основные свойства . . . 635
20.2.2. Реакции по карбонильной группе . . . 638
20.2.3. Галогенирование карбоновых кислот по C_α–H связи . . 640
20.2.4. Термические превращения карбоновых кислот и их солей . . . 641
20.3. Дикарбоновые кислоты . . . 644
20.4. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты . . . 647
20.5. Непредельные карбоновые кислоты . . . 650
20.6. Нахождение карбоновых кислот в природе . . . 652
20.7. Практическое применение карбоновых кислот . . . 655
20.7.1. Синтезы на основе карбоновых кислот . . . 660
20.8. Получение карбоновых кислот . . . 663
20.8.1. Реакции окисления . . . 663
20.8.2. Оксосинтез. Карбонилирование спиртов . . . 665
20.8.3. Препаративные методы получения карбоновых кислот . . . 666
20.9. Экологическое послесловие . . . 667
Задачи и упражнения . . . 670

XXI. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ . . . 673

21.1. Химические свойства . . . 674
21.1.1. Реакции по карбонильной группе . . . 675
21.1.1.1. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот . . 676
21.1.1.2. Другие реакции сложных эфиров, протекающие по карбонильной группе . . . 679
21.1.1.3. Реакции ангидридов и галогенангидридов . . . 680
21.1.1.4. Реакции амидов . . . 681
21.1.1.5. Восстановление производных карбоновых кислот . . . 683
21.1.1.6. Реакции с металлорганическими соединениями . . 683
21.1.2. Реакции производных карбоновых кислот, протекающие по C_α–H связи . . . 684
21.2. Дикарбонильные соединения . . . 687
21.3. Практическое значение производных карбоновых кислот . . 691
21.3.1. Высокомолекулярные соединения на основе производных карбоновых кислот . . . 696
21.4. Получение производных карбоновых кислот . . . 703
21.5. Жиры (липиды) . . . 705
21.5.1. Структура жиров (липидов) . . . 706
21.5.2. Биологическое значение жиров . . . 711
21.5.3. Технология переработки жиров . . . 712
21.6. Экологическое послесловие . . . 713
Задачи и упражнения . . . 714

XXII. ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ . . . 717

22.1. Общая стратегия синтеза . . . 718

22.2. Методы и приемы органического синтеза . . . 732
22.2.1. Углеродный остов и функциональные группы . . . 732
22.2.2. Защитные группы . . . 740
22.2.3. Стереохимические аспекты синтеза . . . 747
22.3. Исходные вещества органического синтеза . . . 749
Задачи и упражнения . . . 749

XXIII. УГЛЕВОДЫ . . . 752

23.1. Моносахариды . . . 753
23.1.1. Строение моносахаридов . . . 753
23.1.2. Гликозиды . . . 765
23.1.3. Химические свойства моносахаридов . . . 768
23.1.3.1. Реакции по гидроксильной группе . . . 769
23.1.3.2. Реакции по карбонильной группе . . . 771
23.1.3.3. Реакции окисления и восстановления . . . 775
23.1.3.4. Брожение моносахаридов . . . 779
23.2. Олигосахариды . . . 781
23.3. Полисахариды . . . 788
23.4. Практическое значение углеводов . . . 793
23.4.1. Углеводы в жизни растений и животных . . . 793
23.4.2. Технологии переработки и применения углеводов . . . 795
23.5. Экологическое послесловие . . . 799
Задачи и упражнения . . . 800

XXIV. ОРГАНИЧЕСКИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ . . 803

24.1. Нитросоединения . . . 805
24.1.1. Особенности строения нитросоединений . . . 806
24.1.2. Физические свойства нитросоединений . . . 807
24.1.3. Химические свойства нитросоединений . . . 808
24.1.3.1. Восстановление нитросоединений . . . 808
24.1.3.2. Реакции в углеводородном радикале . . . 810
24.1.3.2.1. Нитроалканы . . . 810
24.1.3.2.2. Ароматические нитросоединения . . . 813
24.1.4. Практическое значение нитросоединений . . . 816
24.1.5. Получение нитросоединений . . . 818
24.2. Амины . . . 821
24.2.1. Физические свойства аминов . . . 821
24.2.2. Строение аминов . . . 825
24.2.3. Химические свойства аминов . . . 827
24.3. Диазониевые соли . . . 844
24.3.1. Реакции замещения диазогруппы . . . 845
24.3.2. Реакции без выделения азота . . . 847
24.4. Природные амины . . . 849
24.5. Практическое значение аминов . . . 850
24.6. Получение аминов . . . 857
24.7. Экологическое послесловие . . . 859
Задачи и упражнения . . . 860

XXV. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ 863
25.1. Строение аминокислот. Кислотно-основные свойства . . . 866
25.2. Химические свойства аминокислот 867
25.2.1. Реакции по карбоксильной группе 867
25.2.2. Реакции по аминогруппе 868
25.2.3. Совместные реакции амино- и карбоксильной групп . . 870
25.2.4. Реакции аминокислот в клетке 872
25.3. Полипептиды, пептидный синтез 874
25.4. Структура белков 880
Задачи и упражнения 886

XXVI. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 888
26.1. Номенклатура гетероциклических систем 888
26.2. Строение гетероциклов 889
26.3. Пяти- и шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом 892
26.3.1. Кислотно-основные свойства 893
26.3.2. Реакции электрофильного замещения 896
26.3.3. Реакции нуклеофильного замещения 905
26.3.4. Реакции присоединения 906
26.3.5. Производные фурана, пиррола и пиридина 907
26.4. Пяти- и шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами 914
26.4.1. Химические свойства азолов и пиримидина 915
26.4.2. Производные азолов, пиримидина и пурина 920
26.5. Нуклеиновые кислоты 923
26.6. Алкалоиды 929
Задачи и упражнения 933

XXVII. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 935
27.1. Строение металлорганических соединений 935
27.2. Способы получения металлорганических соединений . . . 938
27.3. Химические свойства магнийорганических соединений . . 940
27.4. Практическое значение металлорганических соединений . . 943
Задачи и упражнения 944

Литература 946

Предметный указатель 951

Предисловие к третьему изданию

Предыдущие издания учебно-научно-методического комплекса «Органическая химия» вызвали благожелательные отклики и широкий интерес научной и педагогической общественности, возникла потребность в переиздании книги.

По мнению специалистов, материал, представленный в пособии, выходит за рамки учебной программы по органической химии для педагогических вузов, отвечая, по сути, требованиям базового курса для химических специальностей вузов различных профилей.

Автор считает, что в будущем подготовка по органической химии выпускников средних школ, ориентирующихся на химические специальности, должна проводиться в рамках именно той методологии, в которой построен УНМК. Убеждают в этом отзывы специалистов и опыт использования книги в учебном процессе как в классических университетах и вузах химико-технологического и других профилей, так и в химико-биологических классах средних школ. Единая технология изучения органической химии и в школе, и в вузе является важным условием непрерывного химического образования.

В третьем издании исправлены замеченные ошибки и неточности. По совету академика РАН О. Н. Чупахина написан новый раздел — «Нитросоединения». В главе «Алкины» внесены исправления по замечаниям академика РАН Б. А. Трофимова.

Автор заранее признателен всем, кто найдет возможность и желание высказать свои замечания и предложения по доработке книги.

Автор

Предисловие ко второму изданию

На рубеже XX и XXI веков органическая химия достигла впечатляющих успехов в понимании тонких механизмов химических реакций, выявлении закономерностей влияния структуры на свойства органических соединений, направленного синтеза необходимых веществ и материалов. Естественным и рутинным становится применение в повседневной деятельности химика-органика разнообразных инструментальных методов, позволяющих решать такие задачи, которые были недоступны в недавнем прошлом.

Однако становится все более очевидной тревожная тенденция потери интереса и культуры работы с веществом. Такая тенденция заметна как в развитых странах Европы и Америки, где все больше синтетических исследований выполняется руками талантливых химиков из развивающихся стран Азии, Африки и Америки, так и в России.

Поэтому назрела необходимость совершенствования системы химического образования, которая позволила бы переломить эти тенденции, вернуть веществу тот приоритет, без которого невозможны дальнейшее развитие органической химии, технологический прогресс. Необходимы учебники нового типа.

Предлагаемый читателю учебник органической химии своевременен и интересен во многих отношениях. Заслуживает внимания точка зрения автора на преподавание органической химии, согласно которой физические методы исследований изучаются после или параллельно базовому курсу органической химии. Это позволяет сосредоточить внимание на веществе, его свойствах и возможностях.

Отбор материала в учебниках всегда субъективен и зависит от автора и его пристрастий. Однако А. М. Киму удалось найти ту тонкую грань, которая делает данное посо-

бие именно учебником, а не энциклопедией. Тем не менее он насыщен современным по глубине и объему материалом, интересным для подготовки специалистов самых разнообразных профилей.

Приоритет самостоятельной работы в процессе обучения понятен и общепринят в педагогике, особенно в наш век информационного вала. Особую ценность по этой причине приобретают руководства по методологии изучения конкретных наук. Сочетание методических приемов и рекомендаций для самостоятельного изучения и необходимого фактологического материала выделяют данный учебник среди известных и изданных в последнее время.

Привлекает и делает интересным и полезным для читателей как начинающих изучать органическую химию, так и уже подготовленных, дедуктивный, системный, сравнительный (например, алкены и арены, алкены и карбонильные соединения, спирты и фенолы и др.) подход к изложению материала. Конкретные примеры, приемы, советы позволяют формировать системный, аналитический тип мышления читателя, навыки целеполагания, анализа. Полученные умения и навыки будут, несомненно, полезны читателю при изучении и освоении специальных разделов химии.

Ценными достоинствами книги являются экологические послесловия, включающие региональный компонент, и задачи и упражнения, позволяющие проверить читателю свои знания и помогающие самостоятельному изучению органической химии.

Отличительной особенностью учебника является его прикладная направленность. Описание основных областей применения органических веществ, возможностей удовлетворения практических потребностей человека и проблем, возникающих при этом, места органической химии в современном мире, природных источников и ресурсов, их ограниченность и, следовательно, сложные задачи целенаправленного синтеза позволяют решать актуальную проблему привлечения молодежи в интереснейшую область химии — органическую химию.

Рекомендуя данное пособие в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, уверен в том, что он займет достойное место среди учебной литературы по органической химии. Его оценит по достоинству широкий круг читателей — от учеников специализированных классов общеобразовательной школы и студентов высших учебных заведений различных профилей до преподавателей средней и высшей школы.

Директор Новосибирского
института органической химии
им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения РАН,
академик *Г. А. Толстиков*

Предисловие к первому изданию

Высшая школа России, педагогическая в частности, в настоящее время переживает непростой период. Наряду с известными успехами и достижениями стали очевидными и недостатки, такие, как низкий коэффициент полезного действия учебного процесса, малая эффективность самостоятельной работы студентов; проблемы профессиональной подготовки, медленное внедрение новых технологий обучения и т. д.

Одной из наиболее эффективных новых педагогических технологий как в школе, так и в вузе является, как это все шире признается, дистанционная система обучения (ДСО). Ее суть заключается в переносе центра тяжести на самостоятельное добывание знаний, которое достигается изменением ролевых функций. Уменьшая количество аудиторных занятий, делая их по содержанию установочными, методологическими, преподаватель выполняет в большей степени функции консультанта, тьютора. Обучаемый, самостоятельно осваивая учебный материал, выполняет необходимый объем самостоятельных работ разных уровней, а необходимые практические навыки и умения естественно приобретает в лабораториях под руководством преподавателя. Такая система обучения будет эффективной при условии предоставления обучаемому всего комплекса учебно-методического и дидактического материала.

В рамках создаваемого комплекса для дистанционной системы обучения органической химии и предлагается настоящее пособие. Его основой является курс лекций по органической химии, читаемый автором в Новосибирском государственном педагогическом университете. Наряду с лекционным материалом данное пособие содержит задачи и упражнения, позволяющие оценить усвоение теоретического материала.

Следует отметить некоторые основные особенности данного пособия.

1. Отбор материала производился из соображений экономичности и методологической важности для будущего учителя, химического образования в школе как общекультурного, так и специального.

2. Дедуктивное, по возможности, построение курса. Основные затруднения при работе со студентами педагогического вуза связаны как со слабой физико-математической подготовкой, так и с применением интегративных методов для освоения того или иного материала. Аксиоматический подход, когда основной упор делается на понимание физической и химической природы явлений, но с их математическим описанием, построение изучения фактологического материала с точки зрения основных теоретических представлений помогают преодолевать эти затруднения.

3. Подробное рассмотрение небольшого числа основных, базовых классов органических соединений с ответом на возможно большее число вопросов «почему». Отсутствие объяснений причинно-следственных связей или их недостаточность являются характерными для большинства доступных студентам учебников и учебных пособий по органической химии. Необходимо заложить у обучаемого еще в школе потребность задавать вопросы и находить на них ответы. В пособии даны некоторые примеры такой технологии изучения органической химии.

4. Системный подход при изложении фактического материала. Такой подход подразумевает, во-первых, некий общий алгоритм изучения отдельных классов, в том числе и с точки зрения общетеоретических представлений; во-вторых, построение, по возможности, матрицы признаков и свойств-следствий проблемы, которые необходимо принять во внимание для полноты ее изучения. Такая матрица не обязательно должна быть симметричной. Процесс познания во времени характеризуется в таком случае расширением матрицы по вертикали и горизонтали и рассмотрением каждого ее элемента. Причем не обязательно наличие информации в момент изучения. Это позволяет наделить такую матрицу предсказательной силой и элементом целеполагания как в учебных, так и научных целях. Методический прием Д. И. Менделеева претворяется, таким образом, в конкретной мыслительной и учебной деятельности, что будет полезно школьнику, студенту, будущему научному сотруднику, творческому работнику.

5. В пособии сознательно исключены вопросы, связанные с выделением, очисткой, структурным и количественным анализом органических соединений, применением для этих целей физических методов, так как, по мнению автора, полезнее и продуктивнее их рассматривать отдельно.

6. Данное пособие никоим образом не может претендовать на полноту фактологического материала. По этим причинам оно должно использоваться в учебном процессе параллельно с известными учебниками и учебными пособиями. Библиография таких изданий приводится.

Автор полагает, тем не менее, что как базовые понятия и классы органических соединений, так и методологические аспекты, рассмотренные в пособии, будут полезны и интересны не только студентам педагогических и других вузов, но и учителям, ученикам средней школы, углубленно изучающим химию.

Автор понимает, что книга не свободна от недостатков, и будет весьма признателен за предложения и замечания.

В заключение автор хотел бы выразить искреннюю благодарность профессору А. Ж. Жафярову за идеологию ДСО, в которой по его настоянию создавалась эта книга, профессорам В. Д. Штейнгарцу и В. Б. Пухнаревич за огромную, неоценимую помощь при редактировании книги, их замечания и предложения способствовали улучшению качества книги, своей жене И. В. Ананьиной за бесконечное терпение и понимание.

Автор

Введение

Светлой памяти академика
Валентина Афанасьевича Коптюга

Развитие человечества в конечном итоге сводится к удовлетворению все возрастающих потребностей человека. Сохранение и воспроизводство homo sapiens как биологического вида в природе определяет фактически основу его жизнедеятельности. Достигается эта цель удовлетворением потребностей человека в пище, одежде, обуви, жилище, бытовых условиях, тепле, энергии, культуре; сохранении среды обитания, в первую очередь воздуха, питьевой воды и т. д. Прогресс науки и техники, увеличение численности населения планеты, возрастающие потребности человека неотвратимы. Их удовлетворение немыслимо без развития химии и химической технологии, особенно органической химии. Так, повышение продуктивности сельскохозяйственного производства зависит от применения наряду с минеральными органических удобрений, пестицидов, кормовых добавок и др. Растущие потребности в энергии удовлетворяются в настоящее время в основном за счет органического углеводородного топлива и угля, и в ближайшее время по экономичности им нет разумной альтернативы. Удовлетворение возрастающих потребностей по количеству и качеству, потребительским свойствам в одежде, обуви, жилище, бытовых условиях уже невозможно без полимерных материалов, органических красителей и пр. Индустрия развлечений, хранения, передачи, переработки информации, например, кино-, фото-, телеиндустрия, печать, компьютерные технологии и т. д. используют фактически нацело химическую продукцию, в первую очередь органические вещества.

Познание человеком самого себя в смысле физиологического, химического устройства, профилактика и лечение болезней с помощью химиотерапии являются в настоящее время приоритетными химическими задачами.

Таким образом, отметим еще раз, что без химии и химической технологии человечество существовать уже не в силах. Однако возрастающая зависимость человека от продукции химической промышленности имеет и свою оборотную сторону. Загрязнение среды обитания человека — атмосферы, почвы, водоемов и подземных вод — твердыми, жидкими, газообразными продуктами приняло, к сожалению, необратимый характер. Проблема разумного баланса положительных и отрицательных последствий химического производства становится настолько актуальной и серьезной, что уже требуются согласованные действия в масштабах планеты. Перед учителем химии стоят две серьезные задачи. С одной стороны, давая химическое образование, преодолеть синдром «химиофобии», показать необходимость развития химии, химической технологии; с другой стороны, осуществляя экологическое образование, воспитать бережное отношение к природе, показать первостепенную необходимость учета и планирования природоохранного подхода при внедрении в промышленность того или иного производства.

Оба аспекта химического образования рассматриваются в последующих главах.

Предмет органической химии

Органическая химия изучает соединения углерода, называемые органическими веществами, кроме простейших соединений, таких, как карбонаты, CO и CO_2. Определение «органическая химия как химия соединений углерода» по этой причине неточное.

К. Шорлеммер в 1889 г. дал определение органической химии как химии углеводородов и их производных. Однако и это определение не является строгим, и найти четкую границу между органической и неорганической химиями трудно.

Попытки разделения по признаку происхождения (в начале XIX века к органическим относили вещества живой природы) также оказались ошибочными.

Краткий исторический обзор органической химии

Знакомство человека с органическими веществами и применение их для практических целей началось еще в глубокой древности. Такие вещества, как уксус, масла, жиры, сахар, крахмал, камедь, смолы и т. д.; такие процессы, как брожение виноградного сока, меда, варка пива и мыла, перегонка для получения скипидара, крашение с помощью индиго и других органических веществ, были давно известны многим народам мира.

Впервые термин «органическая химия» применил Й.-Я. Берцелиус в 1808 г., определив ее как «химию растительных и животных веществ, или веществ, образующихся под влиянием жизненной силы, и веществ, которые могут быть получены из них путем химических превращений».

Взгляды Берцелиуса и его последователей — виталистов (от лат. vita — жизнь) на происхождение и характер органических веществ были опровергнуты последующим развитием органической химии.

Ф. Вёлер в 1828 г. получил мочевину из циановокислого аммония — неорганического вещества. А. Кольбе в 1845 г. синтезировал уксусную кислоту, используя древесный уголь, серу, хлор и воду. Число синтезов органических веществ из неорганических быстро росло. Так, в 1854 г. П. Бертло получил жиры, в 1861 г. А. М. Бутлеров — сахара, в 1862 г. Бертло — ацетилен.

Эти и другие открытия показали ошибочность теории витализма.

Первые теоретические воззрения

Теория радикалов. Берцелиус, основываясь на своей электрохимической теории, считал, что все химические вещества, в том числе и органические, состоят из электроположительных и электроотрицательных атомов и групп атомов, удерживаемых силами электростатического притяжения.

Основанием для создания теории радикалов — первой теории органической химии — послужили исследования Ж. Гей-Люссаком соединений циана (1815 г.). Им было впервые установлено, что при целом ряде химических превращений группа из нескольких атомов переходит, не изменяясь, из молекулы одного вещества в молекулу другого. Такие «неизменяемые» группы атомов называют ***радикалами***:

$$HCl + KCN \longrightarrow HCN + KCl$$

$$HCl + AgCN \longrightarrow HCN + AgCl$$

$$Cl_2 + KCN \longrightarrow ClCN + KCl$$

$$Br_2 + KCN \longrightarrow BrCN + KBr$$

Открытия соединений радикалов метила $-CH_3$ (например, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3OH и др.), этила $-C_2H_5$, ацетила $-C_2H_3O$, бензоила $-C_7H_5O$ следовали одно за другим.

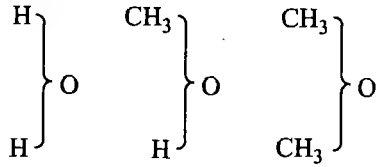
Однако ограниченность теории радикалов стала очевидной после открытия Ж.-Б. Дюма химических реакций, при которых легко изменялись некоторые из наиболее обычных радикалов. Так, при действии хлора на уксусную кислоту легко происходило замещение атома водорода на атом хлора в радикале ацетиле, а полученное вещество по химическим свойствам мало отличалось от самой уксусной кислоты:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH3COOH} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлоруксусная кислота}}{CH_2ClCOOH} + HCl$$

Тем не менее теория радикалов сыграла свою положительную роль, направив исследования химиков на изучение радикалов и обогатив теорию органической химии важным понятием: ***радикал*** — фрагмент молекулы с одной или несколькими свободными валентностями, который в неизменном виде переходит при химических реакциях в другие молекулы.

Теория типов. Теория типов, в отличие от теории радикалов, обращавшей внимание на неизменную часть молекулы в химических реакциях, рассматривала в основном изменения, которые претерпевают органические соединения. Согласно теории типов, реакции органических соединений обнаруживают сходство с реакциями простейших неорганических соединений, и поэтому предлагалось рассматривать первые как производные вторых замещением одного или нескольких атомов «неорганического типа» на органические остатки (радикалы). Ш. Жерар, основоположник теории типов, предложил типы воды, хлористого водорода, аммиака. Позднее Ф. Кекуле предложил тип метана.

Тип воды

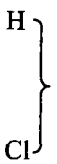


вода

метиловый спирт

диметиловый эфир

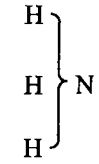
Тип хлористого водорода



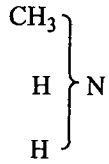
хлористый водород

хлористый метил

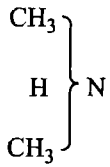
Тип аммиака



аммиак

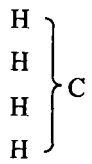


метиламин

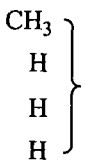


диметиламин

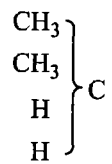
Тип метана



метан

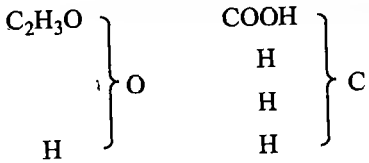


этан



пропан

Однако более сложные органические вещества трудно описать с помощью теории типов, так как они могут быть одновременно отнесены к нескольким типам, т. е. вещество описывается несколькими формулами. Например, уксусная кислота может быть отнесена к типам воды и метана:



тип воды тип метана

Логическим явился вывод одного из основоположников теории типов Жерара о невозможности познания строения молекул на основе их химических превращений. Несоответствие между огромным фактическим материалом и отсутствием теории органической химии, по меткому выражению Велера, напоминало «дремучий лес, полный чудесных вещей, огромную чащу без выхода, без конца» [1].

Теория химического строения А. М. Бутлерова

Насущные задачи органической химии требовали ответа на основной вопрос: являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов или они имеют определенное строение, которое можно установить, исследуя свойства вещества. Решение этого вопроса связано с именем А. М. Бутлерова. Примечательно признание лауреата Нобелевской премии, крупнейшего химика XX века Лайнуса Полинга: «Среди великих химиков мира я хотел бы назвать также Бутлерова (наряду с Менделеевым), установившего, что каждое вещество состоит из молекул, имеющих различную структуру, которая определяет качество вещества» («Правда», 1975 г., 6 октября).

Основную идею теории А. М. Бутлеров сформулировал в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества»: «...исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащим ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединя-

ются в химическую частицу». Установив понятие строения, А. М. Бутлеров дает новое определение природы вещества: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

В отличие от теории типов теория химического строения А. М. Бутлерова утверждала определенную структуру сложного вещества и возможность установления его строения обычными химическими методами. Иными словами, она носила глубоко материалистический характер.

Замечательным успехом теории химического строения явилось предсказание явления изомерии, экспериментально подтвержденное самим А. М. Бутлеровым, синтезировавшим третичный бутиловый спирт, изобутилен, изобутан.

Элементы теории строения разрабатывались многими учеными: Э. Франкланд (1853 г.) ввел понятие валентности; А. Кекуле и А. Кольбе (1857 г.) установили четырехвалентность углерода; А. Кекуле и А. Купер (1857 г.) — способность углерода образовывать цепочки атомов, предложили черточки для обозначения химической связи. Тем не менее Купер и Кекуле оставались на позиции теории типов, изображая вещество несколькими типическими формулами, отрицая возможность использования химических превращений при установлении истинного строения молекулы.

Теория химического строения дала возможность систематизации фактического материала органической химии, объяснила ее закономерности, позволила предсказать новые факты, став основой современной органической химии.

Современное состояние органической химии характеризуется, во-первых, огромным объемом фактического материала (сегодня известно несколько миллионов органических соединений, и их число непрерывно растет), во-вторых, достаточно развитыми теоретическими представлениями, позволяющими систематизировать, объяснять и прогнозировать свойства и существование органических соединений, все возрастающим значением этих соединений в жизни человека (пища, одежда, материалы, товары потребления и т. д.).

Достижения современной теории органической химии связаны с развитием стереохимических представлений (начиная с работ Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Беля, 1874 г.), электронной теории, квантовой химии, глубоким проникновением физико-химических, физических и математических методов исследований, применением ЭВМ.

Представляется чрезвычайно перспективным применение такого интегративного обучения и изучения органической химии, но этот подход наталкивается на естественные трудности, связанные с недостатками школьного и вузовского образования, инерцией нашего мышления. Некоторые методологические приемы и практические примеры реализации такого подхода будут рассмотрены далее.

I. Атомы, молекулы, химическая связь

1.1. Введение

Вопросы строения атомов и молекул, природы химической связи подробно излагаются в курсах неорганической и физической химий. Однако они чрезвычайно важны для понимания строения и свойств органических соединений. Поэтому краткий обзор основных аспектов этих вопросов облегчит их использование в качестве рабочих инструментов при изучении органической химии.

Физика в начале XX века делила все физические явления на два различных, не имеющих ничего общего, класса. К первому классу относились все явления, описываемые законами классической ньютоновской механики, представляющей собой механику движения отдельных частиц. Второй класс включал все явления, связанные с непрерывными свойствами волнового движения.

Рассмотрим основные вехи и достижения в этих классах физических явлений.

1.2. Электронная теория строения атомов

Одним из важнейших свойств вещества (материи) является дискретность. Пониманием этого, понятием квантованности природы вещества мы обязаны во многом работам Э. Резерфорда и Н. Бора.

Планетарная модель строения атома Э. Резерфорда (1911 г.) и квантовая теория Н. Бора (1913 г.) выведены из понятий классической физики и рассматривают электрон как частицу, считая, что поведение электрона в атоме описывается законами ньютоновской механики.

Согласно модели Н. Бора, электроны движутся вокруг ядра, не излучая энергию, по дозволенным круговым или эллиптическим орбитам, удаленность которых от ядра пропорциональна квадратам простых целых чисел; эти числа называют квантовыми. Энергия взаимодействия ядра и электрона обратно пропорциональна квадрату квантового числа и в бесконечном удалении от ядра стремится к нулю (потенциальная энергия), кинетическая энергия электрона при этом стремится к бесконечности. Движение электрона по орбитам (энергетические состояния, «стационарные состояния») безынерционно и не сопровождается изменением его энергии, так что энергия при этом не излучается. Эти условия противоречат классической физике. Модель Бора основана на постулатах: электрон не может самопроизвольно переходить с одной орбиты на другую, переход сопровождается выделением или поглощением энергии в форме излучения:

$$E_m - E_n = h\nu, \qquad (1)$$

где: E_m и E_n — энергетические состояния орбит,
h — постоянная Планка, равная $6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Дж · с,
ν — частота поглощаемого или испускаемого света.

Отдельные состояния модели Бора характеризуются определенными условиями, налагаемыми квантовыми числами:

n — главное квантовое число, определяет удаленность орбиты электрона от ядра и его энергию, $n = 1, 2, 3, ...$;

l — побочное квантовое число, определяет форму орбиты электрона и его энергию, $l = 0, 1, 2, 3, ..., n - 1$;

m — магнитное квантовое число, определяет ориентацию орбиты электрона в пространстве, $m = -l, ..., 0, ..., +l$;

s — спиновое квантовое число, определяет направление вращения электрона вокруг собственной оси, $s = +1/2$ или $s = -1/2$.

В соответствии с принципом В. Паули (1925 г.) в атоме допустимы только такие состояния электронов, которые различаются хотя бы одним квантовым числом. Таким образом, максимальное число электронов в оболочке (слое), соответствующей одному и тому же главному квантовому числу, равно $2n^2$. Заполнение оболочек K, L, M показано в таблице 1-1.

Таблица 1-1

Заполнение оболочек в модели атома по Н. Бору

Квантовое число	K	L								M									
n	1	2								3									
l	0	0		1						0			1				2		
m	0	0		−1	0	1				0			−1	0	1		−2	−1	0	1	2
s	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓				↑↓			↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Обозначение	$1s^2$	$2s^2$		$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^2$				$3s^2$			$3p_x^2$	$3p_y^2$	$2p_z^2$		$3d_{xy}^2$	$3d_{xz}^2$	$3d_{yz}^2$	$3d_{x^2-y^2}^2$	$3d_{z^2}^2$

Таблица 1-2

Электронные конфигурации атомов некоторых элементов

Атом	K-оболочка	L-оболочка			
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	↓				
He	↑↓				
Li	↑↓	↓			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↓		
C*	↑↓	↑↓	↓	↓	
N*	↑↓	↑↓	↓	↓	↓
O*	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

* По правилу Гунда (меньше межэлектронное отталкивание).

Электронные конфигурации атомов элементов первого и второго периодов периодической системы Д. И. Менделеева, наиболее важных для органической химии, представлены в таблице 1-2.

1.3. Корпускулярные свойства света и волновые свойства частиц

В отличие от материальных частиц (первый класс физических явлений) свет (второй класс физических явлений) физики в начале XX века рассматривали как совокупность волн, распространяющихся в пространстве с постоянной скоростью, причем в любой комбинации энергий и частот. М. Планк (1900 г.) впервые показал, что электромагнитное излучение выделяется или поглощается порциями — квантами.

$$E = h\nu, \qquad (2)$$

где: E — энергия кванта,
ν — частота излучения,
h — постоянная Планка.

А. Эйнштейн, изучая явление фотоэффекта, впервые показал, что свет обладает не только волновыми, но и корпускулярными свойствами.

$$E = mc^2, \qquad (3)$$

где: E — энергия кванта света,
m — масса фотона,
c — скорость света.

Связывая уравнения Планка и Эйнштейна, получим:

$$E = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \qquad (4)$$

то есть после преобразования

$$mc = \frac{h}{\lambda}, \qquad (5)$$

где λ — длина волны.

Уравнение (5) показывает, что волны обладают определенным импульсом (mc).

Л. де Бройль в 1924 г. выдвинул смелую гипотезу о том, что все материальные объекты (не только свет) обладают волновыми свойствами:

$$mV = \frac{h}{\lambda}, \qquad (6)$$

где: m — масса тела,
V — скорость.

Из этого соотношения следует, что любой частице с массой m при движении со скоростью V соответствует волна длиной λ, то есть любая частица движется как частица (по траектории — непрерывной линии в пространстве) и как волна.

Характер наблюдаемого движения зависит от соотношения между длиной волны и размером области, в которой происходит (наблюдается) движение: чем оно ближе к единице, тем больше проявляются волновые свойства. Из уравнения де Бройля (6) следует, что чем больше импульс

(в основном масса), тем меньше длина волны, тем меньше пространство, на котором будут проявляться волновые свойства частицы. Так, для электрона, который движется со скоростью $0{,}01c$ (c — скорость света), длина волны равна 0,24 нм. То есть на расстояниях, соизмеримых с 0,24 нм (в атоме), электрон движется как волна, на больших расстояниях — по траектории (по законам геометрической оптики, например, в кинескопе телевизора). В атоме, молекуле наблюдают дифракцию электронов, а на экране телевизора — четкую точку, изображение, нет размытости.

Пример 1. Частице с массой 70 кг, передвигающейся со скоростью $3 \cdot 10^4$ м/с (космонавт в ракете), соответствует длина волны, определяемая из приведенных соотношений:

$$mV = 70 \text{ кг} \cdot 3 \cdot 10^4 \text{ м/с} = 2{,}1 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{м/с},$$

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6{,}6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{2{,}1 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{м/с}} = 3{,}16 \cdot 10^{-40} \frac{(\text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2) \cdot \text{с}}{\text{кг} \cdot \text{м/с}} =$$

$$= 3{,}16 \cdot 10^{-40} \text{ м}.$$

Следовательно, область пространства, где могут проявляться волновые свойства космонавта, настолько мала, что наблюдать их невозможно обычными физическими приборами. Если движение космонавта должно описываться законами движения дискретных частиц (ньютоновская физика), то движение электрона в атоме, молекуле нельзя описать такими законами, то есть траекторией.

Понятие траектории (орбита в модели Бора) имеет разумный смысл, когда длина волны, связанной с движением частицы, по сравнению с траекторией приближается к нулю.

Таким образом, исследование любой ***системы*** — совокупности элементов, образующих определенную целостность, единство, — необходимо начинать с идентификации характера движения этих элементов, раздела физики, описывающего такое движение.

1.4. Квантовая или волновая механика

Когда говорят о траектории частицы, подразумевают, что в каждый момент времени она имеет определенные координату и скорость, то есть импульс: $p = mv$.

В. Гейзенберг в 1927 г. показал, что это утверждение лишено смысла в применении к микрочастицам, сформулировав свой принцип неопределенности:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4 \cdot \pi},$$

$$\Delta p_y \cdot \Delta y \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}, \qquad (7)$$

$$\Delta p_z \cdot \Delta z \geq \frac{h}{4 \cdot \pi},$$

где: Δp_x, Δp_y, Δp_z — неопределенность импульса,
Δx, Δy, Δz — неопределенность положения,
x, y, z — координаты направлений.

Иными словами, согласно Гейзенбергу, координату и импульс микрочастицы как точные физические величины определить одновременно невозможно.

Таким образом, квантовая механика Гейзенберга дает особую концепцию движения — не по траектории.

Движение по траектории позволяет предсказывать будущее по прошедшему. В квантовой механике предсказания имеют вероятностный характер, то есть в вопросе движения электрона вокруг ядра она дает ответ только о вероятности появления электрона в данной точке пространства. Понятие траектории в данном случае теряет смысл.

Пример 2. Неопределенность в координате тела с массой 1 кг и размерами порядка 10 см, движущегося со скоростью 1 м/с, при неточности в измерении скорости до 1% (то есть ΔV_x = 1 см/с) согласно уравнению (7) будет составлять:

$$\Delta x = \frac{h/(4 \cdot \pi)}{\Delta p_x} = \frac{h/(4 \cdot \pi)}{m \cdot \Delta V_x} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с} / (4 \cdot 3{,}14)}{1\ \text{кг} \cdot 0{,}01\ \text{м/с}} =$$

$$= 5 \cdot 10^{-33}\ \text{м}.$$

Неточность в определении координаты лежит за пределами любой мыслимой точности измерения, поэтому в данном случае правомерно описание движения такого тела по законам классической, ньютоновской механики с точным определением координаты и скорости (импульса), то есть с вычислением траектории.

Пример 3. Для электрона с массой $9{,}1 \cdot 10^{-31}$ кг и энергией 100 эВ неопределенность в скорости в 1% дает неопределенность в координате:

$$\Delta x = \frac{h/(4 \cdot \pi)}{m \cdot \Delta V_x} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с} / (4 \cdot 3{,}14)}{9{,}1 \cdot 10^{-31}\ \text{кг} \cdot 6 \cdot 10^{4}\ \text{м/с}} = 1{,}2 \cdot 10^{8}\ \text{м}.$$

Скорость электрона вычисляется согласно уравнению $E = \frac{m \cdot V^2}{2}$, тогда

$$V_x = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 100\ \text{эВ} \cdot 1{,}6022 \cdot 10^{-19}\ \text{Дж}}{1\ \text{эВ} \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31}\ \text{кг}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{3{,}204 \cdot 10^{-17}\ \text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2}{9{,}1 \cdot 10^{-31}\ \text{кг}}} = 6 \cdot 10^{6}\ \text{м},$$

а $\Delta V_x = 0{,}01 \cdot V_x = 6 \cdot 10^4$ м/с.

В данном случае величина Δx превышает атомные размеры в 100 раз и говорить об известных одновременно точных координате и скорости частицы невозможно, поэтому движение таких микрочастиц может быть описано при помощи волн де Бройля.

Практически одновременно и независимо от Гейзенберга Э. Шредингер (1926 г.) предложил описывать движение микрочастиц при помощи выведенного им волнового уравнения. В отличие от модели Бора представления Гейзенберга и Шредингера нельзя показать в виде наглядных

образов. Аналогом из классической физики является колеблющаяся струна, пространственно-временное положение которой непосредственно измерить невозможно.

Колебание в общем виде описывается волновым уравнением Ж. Д'Аламбера:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \frac{V^2\partial^2\psi}{\partial x^2}, \tag{8}$$

где: ψ — амплитуда колебания,
V — скорость распространения колебания по оси X,
t — время,
x — расстояние от точки начала колебания.

При переходе в трехмерное пространство уравнение Д'Аламбера принимает вид

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = V^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = \nabla\psi \cdot V^2, \tag{9}$$

где ∇ — оператор Лапласа (взятие второй производной).

Принимая во внимание, что для электрона, движущегося вокруг ядра, возможны чисто синусоидальные колебания, а также используя уравнение (5) Планка – Эйнштейна (квантованность энергии при поглощении и выделении) и уравнение де Бройля (6), получим (подробный вывод см. [2, с. 17–19]):

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 V^2}{h^2}\psi = 0. \tag{10}$$

Шредингер связал это уравнение с уравнением кинетической энергии:

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{общ}} - E_{\text{пот}} = E - U = \frac{mV^2}{2}, \tag{11}$$

то есть $mV^2 = 2(E - U)$.

Уравнения (10) и (11) дают уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0, \tag{12}$$

где: E — полная энергия,
U — потенциальная энергия,
ψ — волновая функция.

В другой форме уравнение (12) может быть записано:

$$E\psi = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla + U\right)\psi. \tag{13}$$

В наиболее лаконичной форме уравнение Шредингера принимает вид

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{14}$$

где: $\hat{H}$ — оператор Гамильтона,
E — собственное значение,
ψ — собственная функция соответствующего колебания.

Физически осмысленные решения уравнения Шредингера могут быть получены лишь при некоторых граничных условиях. В качестве аналога можно рассмотреть колебания струны длиной L, закрепленной в двух точках. Эти ограничения на допустимые колебания и являются граничными условиями. Тогда возможны лишь колебания, для которых длина волны соответствует уравнению

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \tag{15}$$

где $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$.

Для $x = 0$ и $x = L$ в любой момент $\psi = 0$. Колебания возможны при краевых условиях $0 < x < L$. Колебания волн от препятствия 0 до препятствия L происходят таким образом, что при падении плоской волны x на плоское отражающее препятствие L возникает отраженная плоская волна. Если при распространении и отражении волн в среде не происходит потерь энергии, то амплитуды падающей и отраженной волн равны между собой. В результате интерференции в точках, куда падающие и отраженные волны приходят в противофазе, результирующая амплитуда колебаний равна нулю — возникают узлы колебания (узловые

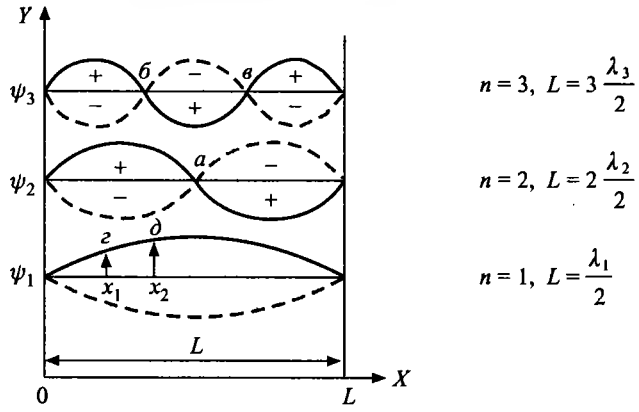


Рис. 1.1. Возможные стоячие волны:
а, б, в — узлы колебаний

поверхности в трехмерном пространстве) (рис. 1.1, точки *а, б, в*), а в точках совпадения фаз амплитуды усиливаются, возникают точки пучности (рис. 1.1, точки *г, д*). Так образуются *стоячие волны*.

В стоячей волне нет потока энергии (если нет потерь), и колебания повторяют амплитудную кривую стоячей волны. Амплитуда колебаний зависит от энергии колебаний.

Символы + и – относятся к симметрии и означают две равные по энергии, но антисимметричные волны (не путать с зарядами).

Каждому значению n соответствует собственное значение E (общая энергия электрона). Если постулируется модель «потенциального ящика» (наличие значительной «потенциальной стены» только по краям системы, т. е. при $x = 0$ и $x = L$, а внутри ящика потенциальные барьеры практически отсутствуют), то E представляет собой в основном кинетическую энергию (из уравнения де Бройля (6) и соотношения (15)):

$$E = \frac{mV^2}{2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}. \qquad (16)$$

Соотношение (16) показывает, что общая энергия системы квантована, т. е. она дискретна и пропорциональна значениям $n = 1, 2, 3, \ldots$. При переходе от одномерной струны к атому с координатами x, y, z решение уравнения Шредингера характеризуется тремя целочисленными квантовыми числами n, m, l. Полная волновая функция представляет собой произведение всех трех частных функций. Волновые функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера, называются ***орбиталями***.

Величина $|\psi|^2$ определяет относительную плотность вероятности обнаружения частицы в точке с координатами (x, y, z). Следовательно, вероятность обнаружения частицы в небольшом элементе объема dV вокруг точки (x, y, z) равна величине $|\psi|^2\, dV$, и она должна быть равна 1, то есть условием нормирования является $\int \psi^2\, dV = 1$.

Решение задачи о движении электрона в атоме состоит из следующих процедур:

1. Составление волнового уравнения общего вида для частицы (частиц) — уравнения Шредингера, в котором функция $\psi(x, y, z)$ является аналогом амплитуды $A(x)$ в аналогии со струной.

2. Решение уравнения Шредингера дает общее выражение для функции $\psi(x, y, z)$.

3. На полученные решения накладываются граничные условия, соответствующие каждой конкретной системе. Для электрона или атома они заключаются в требовании, чтобы функция была непрерывной (не должно быть резких скачков), однозначной (не может одновременно принимать два значения), ограниченной (вероятность обнаружения электрона в любой точке не может быть больше 100%).

Какая информация может быть получена при решении уравнения Шредингера?

1. Находят собственные функции, которые являются вероятностными для величины амплитуды (орбитали) и, строго говоря, не поддаются экспериментальному определению. Но функция имеет физический смысл и определяет

плотность заряда, т. е. вероятность нахождения электрона в рассматриваемом объеме («электронное облако»). Таким образом, ***орбиталь*** представляет собой ту замкнутую часть пространства (объем), в которой вероятность нахождения электрона составляет не менее 90%. Форма, расположение в пространстве орбиталей характеризуются тремя целочисленными квантовыми числами ***n***, ***l***, ***m***, и, подобно боровским орбитам, орбитали реально существуют и размещены вокруг ядра, независимо от того, заняты они или нет, причем максимум плотности заряда орбитали примерно совпадает с соответствующей боровской орбитой. Квантовые числа (в том числе возможные значения) в обоих случаях (по Бору и по Шредингеру) одинаковы и несут одинаковый смысл. Как и в модели Бора, для описания многоэлектронных (два и более электронов) систем вводят понятие спина $s = +1/2, -1/2$.

2. Собственным функциям соответствуют собственные значения E (общей энергии системы), то есть разрешенные уровни энергии атомов (по Бору). Следует помнить, что они представляют собой общую энергию системы. Найти из нее точные составляющие кинетической $E = mV^2/2$ и потенциальной $E = q_1 \cdot q_2/r$ (кулоновское взаимодействие) энергий невозможно согласно принципу неопределенности.

Графики и схематические изображения амплитудных функций (орбитали) и «электронных облаков» см., например, в [3, т. 1, с. 366–373; 4].

В заключение этого раздела отметим, что в подходе Гейзенберга математической обработке с помощью матричного исчисления с учетом принципа неопределенности подвергается совокупность спектральных линий, и получаются такие же конечные результаты, что и в подходе Шредингера. Однако подход Гейзенберга математически более сложен и менее привычен для восприятия. В химической литературе и практике преподавания используется исключительно подход Шредингера.

1.5. Многоэлектронные атомы

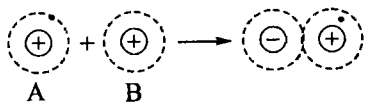
В отличие от атома водорода многоэлектронные атомы в качестве составляющей потенциальной энергии наряду с взаимодействием электрона с ядром имеют и межэлектронное отталкивание. Тем не менее для описания строения многоэлектронных атомов оказывается возможным использовать водородоподобные уровни энергий и орбитали, которые под влиянием межэлектронного отталкивания трансформируются. Для описания их строения понадобилось ввести только дополнительный постулат — правило Паули. Принимая во внимание также принцип мультиплетности (правило Гунда), современное квантово-механическое понимание строения многоэлектронных атомов оказывается подобным модели Бора.

1.6. Природа химической связи

Молекула, наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию, является совокупностью двух и более атомов. Размеры обычных молекул (исключая некоторые макромолекулы) соизмеримы с размерами атомов. Поэтому строение молекул, характер движения в них электронов, как и в случае атомов, описываются законами квантовой механики [2–8].

Силы, различные типы взаимодействий, обуславливающие существование молекул, называют химической связью. Таким образом, между химической связью и причинами стабильности атома нет принципиальной разницы. В обоих случаях движущим мотивом является стремление к минимизации общей энергии системы как общего принципа существования любых систем, сформулированного во втором начале термодинамики.

Рассмотрим образование молекулярного иона $H_2^{\oplus}$ по реакции $H^{\bullet} + H^{\oplus} \longrightarrow H_2^{\oplus}$.

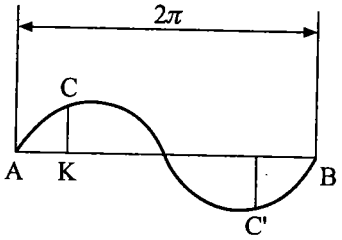


В результате сближения атомов электрон атома А попадает в поле ядра атома В и, таким образом, возникает задача движения электрона в поле двух ядер. В выражении полной энергии электрона А появляется дополнительный член (по сравнению с атомом) — кулоновское притяжение к ядру В. Такое изменение происходит с энергией. Каким будет движение электрона? Электрон может равновероятно оказаться в поле ядра А или В. Очевидно, что волновая функция электрона в молекуле $H_2^{\oplus}$ должна отличаться от исходной (атомной).

Следовательно, необходимо найти для молекулы $H_2^{\oplus}$ новые значения энергий стационарных состояний и волновые функции. Сближение атомов приводит к взаимопроникновению (перекрыванию) электронных орбиталей, в результате из атомных орбиталей (АО) образуется новая общая молекулярная орбиталь (МО). Физическая аналогия — наложение колебаний, при этом наблюдается общее свойство волн, называемое резонансом. В механике известно, что взаимодействие двух стоячих волн из двух разных систем приводит к единой системе двух новых стоячих волн, одна из которых имеет уменьшенную, а другая — увеличенную частоту. Это явление известно как интерференция волн.

Гейзенберг в 1926 г., а Гейтлер и Лондон в 1927 г. показали аналогичное поведение волн, описываемых ψ-функцией, и ее влияние на энергии состояний, прочность ковалентной связи.

Известно, что любая волна характеризуется амплитудой, частотой, фазой.



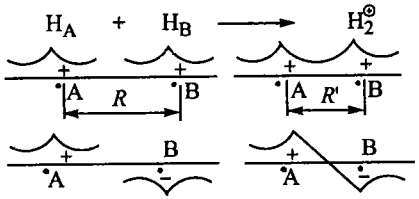


Рис. 1.2. Наложение атомных орбиталей в ионе $H_2^{\oplus}$:

R — расстояние между ядрами по ординате ψ_i

Точка В отличается по фазе от точки А на 2π (360°), С и С' находятся в противофазе. Частота — количество оборотов (колебаний) в секунду, КС — амплитуда. Наложение двух атомных орбиталей возможно в фазе или в противофазе. Схема наложения атомных орбиталей при образовании иона $H_2^{\oplus}$ представлена на рис. 1.2.

При наложении узловая поверхность в фазе отсутствует, в противофазе — появляется. Как же найти молекулярную орбиталь?

Нахождение точного решения уравнения Шредингера уже для системы $H_2^{\oplus}$ представляет огромные трудности, поэтому практически молекулярные орбитали получают, например, линейной комбинацией более доступных атомных орбиталей:

$$\psi_{мол} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \qquad (17)$$

где: ψ_1 — атомная орбиталь атома H_A,
ψ_2 — атомная орбиталь атома H_B.

Этот способ приближенного решения называется ЛКАО–МО («линейная комбинация атомных орбиталей – молекулярные орбитали») (Р. Малликен, Э. Хюккель и др.).

Существует, однако, другой метод приближенного решения уравнения Шредингера для молекул — это метод валентных связей (ВС) (В. Гейтлер, Ф. Лондон, Л. Полинг, Д. Слейтер и др.):

$$\psi_{мол} = \chi_1(1)\cdot\chi_2(2) + \chi_1(2)\cdot\chi_2(1), \qquad (18)$$

где: $\chi_1(1)$ — атомная орбиталь электрона 1 в поле первого ядра (своего),
$\chi_2(2)$ — атомная орбиталь электрона 2 в поле второго ядра (своего),
$\chi_1(2)$ — атомная орбиталь электрона 2 в поле соседнего ядра,
$\chi_2(1)$ — атомная орбиталь электрона 1 в поле соседнего ядра.

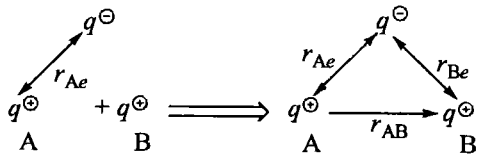
В методе ВС «полагают, что каждая молекула составлена из атомов, и для объяснения электронного строения молекулы применяют атомные орбитали составляющих ее атомов» [4, с. 83]. Иными словами, электроны в молекуле описываются неизменными атомными орбиталями, причем соседние атомы в силу неразличимости электронов осуществляют обмен электронами между ядрами. Истинное строение молекулы представляется суперпозицией, наложением, линейной комбинацией различных вариантов расположения электронов между ядрами атомов.

В методе МО «рассматривают каждую молекулу как самостоятельное целое, а не как простую совокупность атомов» [4, с. 83]. То есть электроны в молекуле описываются совершенно новыми молекулярными орбиталями.

Каждый из методов обладает своими достоинствами и недостатками. Мы вернемся к ним далее в соответствующий момент. Отметим, что метод ВС математически более сложен и менее удобен для вычисления молекулярных характеристик. Лидирующее положение метода МО в настоящее время несомненно.

Не касаясь математического решения уравнения Шредингера для иона $H_2^{\oplus}$ (см. по этому вопросу [2, 4, 5, 6]), попробуем оценить характер E и ψ для иона $H_2^{\oplus}$:

$$H^{\bullet} + H^{\oplus} \longrightarrow H_2^{\oplus}$$



Потенциальная энергия иона $H_2^{\oplus}$ складывается из энергии отталкивания ядер $H_A^{\oplus} \leftrightarrow H_B^{\oplus}$ и энергий притяжения электрона к ядрам А и В: $H_A^{\oplus} \leftarrow e$ и $H_B^{\oplus} \leftarrow e$:

$$E_{\text{пот}}^{H_2^{\oplus}} = E_{\text{пот}}^{AB} + E_{\text{пот}}^{Ae} + E_{\text{пот}}^{Be} = \frac{q^2}{r_{AB}} - \frac{q^2}{r_{Ae}} - \frac{q^2}{r_{Be}}, \qquad (19)$$

где: $E_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия,
q — заряд ядра, электрона,
r — расстояние между зарядами.

Полная энергия системы равна сумме потенциальной и кинетической энергий:

$$E = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}, \qquad (20)$$

где: E — полная энергия системы,
$E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия.

Из теоремы вириала [4], известной в квантовой механике, следует:

$$E_{\text{кин}} = -\frac{1}{2} E_{\text{пот}}. \qquad (21)$$

Для элементарного заряда электрона и r_{AB} = 0,106 нм получены:

$$E_{\text{пот}}^{H^{\bullet}} = -\frac{q^2}{r_{Ae}} = -2623{,}4 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{кин}}^{H^{\bullet}} = -\frac{1}{2} E_{\text{пот}}^{H^{\bullet}} = 1311{,}7 \text{ кДж/моль},$$

$$E^{H^{\bullet}} = E_{\text{пот}}^{H^{\bullet}} + E_{\text{кин}}^{H^{\bullet}} = -1311{,}7 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{пот}}^{H_2^{\oplus}} = E_{\text{пот}}^{AB} + E_{\text{пот}}^{Ae} + E_{\text{пот}}^{Be} = -3163{,}1 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{кин}}^{H_2^{\oplus}} = -\frac{1}{2} E_{\text{пот}}^{H_2^{\oplus}} = 1581{,}5 \text{ кДж/моль},$$

$$E^{H_2^{\oplus}} = E_{\text{пот}}^{H_2^{\oplus}} + E_{\text{кин}}^{H_2^{\oplus}} = -1581{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

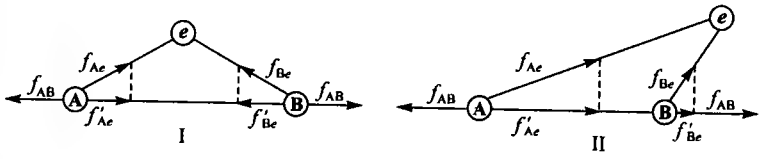
Следовательно, разница полных энергий $H_2^{\oplus}$ и $H^{\bullet}$ составит

$$\Delta E = E^{H_2^{\oplus}} - E^{H^{\bullet}} = -269{,}8 \text{ кДж/моль}.$$

Из этого следует очень важный вывод о том, что образование молекулы приводит к уменьшению энергии системы, как и предполагалось выше.

Такое уменьшение энергии возможно из-за появления в уравнении (19) члена $E_{\text{пот}}^{\text{Be}}$, то есть в ионе $H_2^{\oplus}$ электрон должен находиться в поле действия обоих ядер. Попробуем уточнить: где все-таки?

Возможны два варианта:



Вариант I. Силы f'_{Ae} и f'_{Be} нейтрализуют силу отталкивания и способствуют образованию молекулы.

Вариант II. Сила f_{Be} способствует дополнительному отталкиванию и препятствует образованию молекулы.

Таким образом, наша оценка характера E и ψ для иона $H_2^{\oplus}$ дала следующие результаты:

1. Образование иона $H_2^{\oplus}$ приводит к уменьшению энергии системы на величину порядка 270 кДж/моль.

2. Образование молекулы благоприятно при расположении электрона в области между ядрами, когда он одновременно находится в поле действия обоих ядер. Иными словами, молекулярная орбиталь отличается по размерам, форме и другим характеристикам от исходных атомных орбиталей и охватывает пространство обоих ядер. Это связывающая молекулярная орбиталь. Если электрон находится в основном вне пространства между ядрами, то общая энергия системы больше энергии исходных атомов, это разрыхляющая молекулярная орбиталь.

Теперь сравним образование иона $H_2^{\oplus}$ и молекулы H_2 (рис. 1.3).

В ионе $H_2^{\oplus}$ один электрон на $МО_{связ}$ понижает энергию на 270 кДж/моль, а в молекуле H_2 два электрона на $МО_{связ}$

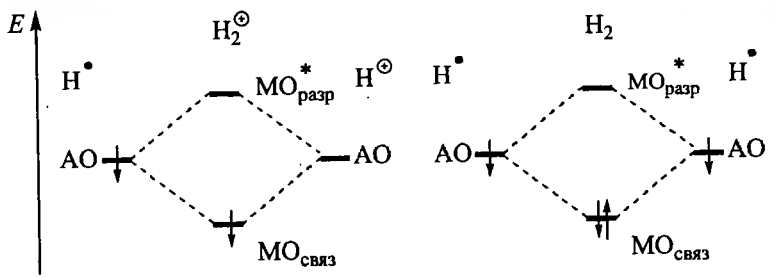


Рис. 1.3. Схема образования молекулярных орбиталей в $H_2^{\oplus}$ и H_2:

$МО_{связ}$ — связывающая МО, $МО^*_{разр}$ — разрыхляющая МО

понижают энергию на 452 кДж/моль, а не на 540 кДж/моль, как можно было бы ожидать.

Разница между ожидаемым и реальным понижением энергии системы связана с потерями на межэлектронное отталкивание и электронную корреляцию, характерные для многоэлектронных систем.

Главными отличительными чертами химической связи являются:

1. Понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов или атомных фрагментов, из которых она образована.

2. Существенное перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов или атомных фрагментов, сближенных на расстояние связи, и, как результат, образование новых типов орбиталей — молекулярных орбиталей. Этот критерий отделяет химические связи от межмолекулярных взаимодействий, тогда как энергетический критерий является менее определенным.

Уровни организации материи, рассматриваемые в химии (атом, молекула, вещество), предусматривают разные типы взаимодействий. Первые два обусловлены внутриатомными, внутримолекулярными, а последний — межмолекулярными взаимодействиями, однако их природа остается общей.

Второе начало термодинамики формулирует общее правило существования любой системы — стремление к минимуму энергии. Таким образом, любая многоатомная система (молекула, вещество) стремится к образованию максимального числа химических связей, к максимальному числу взаимодействий, что в конечном счете понижает общую энергию системы.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad (22)$$

где: ΔG — изменение энергии Гиббса,
ΔH — изменение энтальпии,
ΔS — изменение энтропии,
T — абсолютная температура.

Согласно уравнению (22), если ΔG отрицательно, то равновесный процесс самопроизволен, принципиально возможен. То есть образование молекул, агрегатирование их в вещество принципиально возможно за счет или уменьшения энтальпии, или увеличения энтропии, или того и другого. Собственно, эти величины и характеризуют внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

1.7. Типы химической связи

Квантовая химия использует идеи и методы квантовой механики для исследования химических объектов и процессов и дает возможность построить единую теорию химической связи. Однако химики, в том числе и органики, сохраняют представление о различных типах химических связей, которые даны в таблице 1-3 по основным системообразующим признакам.

Подобная классификация химических связей позволяет понять, какие химические связи могут образовываться и каким образом, какие атомные орбитали должны участвовать в их образовании. Данный методологический подход, так же как и периодическая система элементов Д. И. Менделеева, обладает и предсказательной силой.

1. Количество связывающих электронов. Оно не может быть больше двух, иначе нарушается правило Паули.

Этому правилу не противоречат числа 1, 2, а также и число 0! Таким образом, в матрице типов химической связи для полноты необходимо и это число. Одно- и двухэлектронные химические связи в уравнении (22) дают основной вклад в изменение энтальпии (ΔH). «Нольэлектронная химическая связь» подразумевает межмолекулярное взаимодействие, следствием которого является образование новой, более сложной молекулы, или ассоциации молекул, или ее фрагментов (для макромолекул). В данном случае в уравнении (22) изменяется в основном энтропия (ΔS).

2. Количество центров связывания. Возможны два основных варианта связей — двухцентровая (два атома образуют химическую связь) и многоцентровая (больше двух атомов).

3. Способ обобществления электронов (механизм связывания). Возможны три варианта обобществления электронов, если они участвуют в образовании связи: 1 + 1 (ковалентный механизм), 1 + 0 и 2 + 0 (донорно-акцепторный механизм).

4. Способ перекрывания орбиталей. Образование молекулярных орбиталей перекрыванием атомных орбиталей возможно двояким образом. Осевое перекрывание (σ-связь) — когда область максимальной электронной плотности или область перекрывания атомных орбиталей лежит на линии, соединяющей центры атомов. Возможные типы: s–s, s–sp^n, sp^n–sp^n (n = 1, 2, 3) и др. (рис. 1.4).

Боковое перекрывание (π-связь) — образуются две области максимальной электронной плотности условно выше и ниже линии, соединяющей центры атомов.

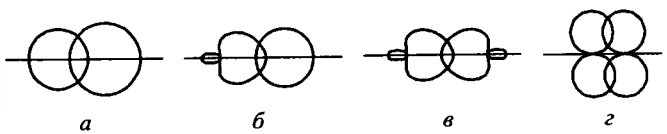
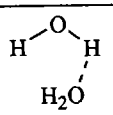


Рис. 1.4. Перекрывание атомных орбиталей:
а, б, в — σ-связи (типы s–s, sp^n–s, sp^n–sp^n соответственно); *г* — π-связь (p–p)

Таблица 1-3

Типы химических связей

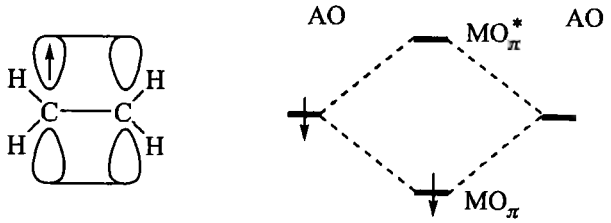
№	Основные признаки	Типы связей			
		1			
1	Количество связывающих электронов	одноэлектронная			
2	Количество центров связывания	двухцентровая		многоцентровая	
3	Механизм связывания	1 + 0		1 + 0	
4	Способ перекрывания орбиталей	осевой	боковой	осевой	боковой
5	Примеры связей	$H_2^{\oplus}$	$\dot{C}H_2–\overset{\oplus}{C}H_2$		катион-радикал ароматической природы

№	Типы связей								
	2								3
1	двухэлектронная								нольэлектронная
2	двухцентровая				многоцентровая				многоцентровая
3	1 + 1 ковалентный		2 + 0 донорно-акцепторный		1 + 1 ковалентный		2 + 0 донорно-акцепторный		0 + 0 топологический
4	осевой	боковой	осевой	боковой	осевой	боковой	осевой	боковой	
5	а) ионная		а) ковалентная полярная		а) ковалентная		а) комплексы		а) клатраты, или соединения включения б) катенаны в) ротаксаны г) узлы д) межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия
	NaCl		$NH_4^{\oplus}$		электронизбыточные и электронодефицитные связи $I_3^{\ominus}$, B_2H_6	π-связь в бутадиене, бензоле $MO^{\pi}_{связ}$	комплексы с переносом заряда $C_6(CH_3)_6^{\bullet}$ $C_2(CN)_4$	π-комплексы $CH_2{=}CH_2 \rightarrow Ag^{\oplus}$	
	б) ковалентная неполярная		б) семиполярная				б) кластеры		
	H–H	$C\overset{\pi}{—}C$	$(CH_3)_3\overset{\downarrow}{N}O$						
	в) ковалентная полярная		в) водородная				б) фулерены		
	H–Cl	$C\overset{\pi}{—}O$							

Одноэлектронная двухцентровая связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (1 + 0).

Типичный пример этой связи — образование иона (существование экспериментально доказано) $H^{\bullet} + H^{\oplus} \longrightarrow H_2^{\oplus}$.

Примером бокового перекрывания формально может служить катион-радикал этилена (экспериментально доказано):



Одноэлектронная многоцентровая связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (1 + 0).

Такая связь по типу бокового перекрывания представлена катион-радикалами сопряженных структур (промежуточные соединения при ароматическом электрофильном замещении). Она является более стабильной, чем одноэлектронная двухцентровая связь, так как сопряжение понижает общую энергию системы. Связывающая π-молекулярная многоцентровая орбиталь занята одним электроном (см. главу XV).

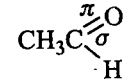
Двухэлектронная двухцентровая связь, образованная по ковалентному механизму (1 + 1).

Связи этого типа являются наиболее типичными как для органических, так и неорганических молекул. В зависимости от степени смещения общей электронной пары в промежутке между двумя атомами связи этого типа подразделяют по физическим и химическим свойствам на ионные, ковалентные полярные и ковалентные неполярные.

Типичные *ионные связи* (осевое перекрывание, смещение настолько сильное, что образуются заряженные частицы и химическая связь осуществляется за счет электростатического кулоновского взаимодействия):

$NaCl$, CH_3CH_2Na, CH_3CH_2ONa, CH_3COOK

Типичные *ковалентные полярные связи* (осевое или боковое перекрывание, наблюдается заметная поляризация, то есть смещение общей электронной пары к одному из двух атомов из-за разной электроотрицательности):

$CH_3{-}Br$, $CH_3{-}O{-}CH_3$, $CH_3CH_2{-}NH_2$, 

Типичные *ковалентные неполярные связи* (осевое или боковое перекрывание, поляризации связи нет):

C–C в C_2H_6, C–H в CH_4 (принято, что связь C–H в алканах неполярна), $CH_2\overset{\pi}{=}\underset{\sigma}{}CH_2$

Двухэлектронная двухцентровая связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (2 + 0).

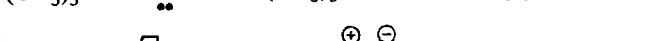
Связи этого типа типичны для органических и неорганических молекул, особенно для комплексных соединений, межмолекулярных взаимодействий. По свойствам, природе частиц, вступающих во взаимодействие, связи, образующиеся таким образом (2 + 0), подразделяют на ковалентные, семиполярные и водородные.

Ковалентная связь (нейтральная и заряженная частицы):

$NH_3 + H^{\oplus} \longrightarrow NH_4^{\oplus}$ (все четыре связи эквивалентны по свойствам)

$CH_3NH_2 + H^{\oplus} \longrightarrow CH_3NH_3^{\oplus}$ (осевое перекрывание в новой связи N–H)

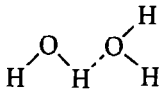
Семиполярная связь (две нейтральные частицы):



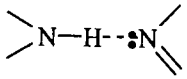
Особенность этого типа связей в том, что наряду с обычной MO_σ имеется дополнительное электростатическое (куло-

новское) взаимодействие двух противоположных по знаку зарядов, но разделения на ионы нет из-за наличия гомеополярной связи. Такие связи короче и прочнее простой N–O связи (E_{N-O} = 221,7 кДж/моль, $E_{N\to O}$ = 418,4 кДж/моль, $E_{N=O}$ = = 606,7 кДж/моль).

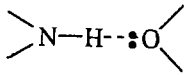
Водородная связь. Донором является атом A, несущий неподеленную пару электронов, акцептором — атом водорода, связанный с сильным электроотрицательным атомом A (O, F, Cl, N). Поляризация связи H ⟶ A ведет к освобождению части пространства около атома водорода, которая может частично насыщаться неподеленной парой электронов атома A другой молекулы. Хотя атом водорода имеет самый малый ковалентный радиус и его ядро может особенно близко подходить к неподеленным парам электронов других атомов, тем не менее атомы, образующие водородную связь, находятся на довольно большом расстоянии, поэтому прочность этой связи мала, порядка 10–33 кДж/моль. Различают меж- и внутримолекулярную водородную связь. Примеры некоторых типов водородной связи:



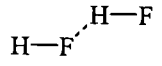
25 кДж/моль



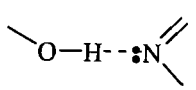
25 кДж/моль



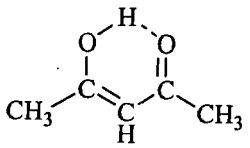
10 кДж/моль



28 кДж/моль



20 кДж/моль



(ацетилацетон)

Будучи слабой, водородная связь оказывает, тем не менее, значительное влияние на химические и особенно физические свойства. Крайне важное значение она имеет для биохимических процессов, жизнедеятельности растительных и животных организмов.

Двухэлектронная многоцентровая связь, образованная по ковалентному механизму (1 + 1).

Типичным примером такой связи является ковалентная π-связь в сопряженных системах, например, в бутадиене, бензоле, с боковым перекрыванием атомных орбиталей. Особенности образования таких связей рассмотрены в главах II, XII, XV.

Осевое и частично боковое перекрывание реализуется в так называемых электрон-дефицитных и электрон-избыточных связях.

Электрон-избыточные связи. Строение иона $I_3^{\ominus}$ в рамках метода МО объясняется следующим образом (рис. 1.5; показаны только АО и МО, участвующие в образовании связи I–I–I).

Четыре валентных электрона занимают трехцентровую связывающую ($МО_{связ}$) и несвязывающую ($МО_{несвяз}$) молекулярные орбитали, которые при осевом перекрывании p-орбиталей атомов иода имеют такое строение, что у первой максимум электронной плотности располагается в пространстве между атомами иода, а у второй электронная плотность равномерно распределена в пространстве между атомами справа и слева от крайних атомов иода.

У разрыхляющей трехцентровой молекулярной орбитали ($МО^{*}_{разр}$) максимумы электронной плотности располагаются справа и слева от крайних атомов иода.

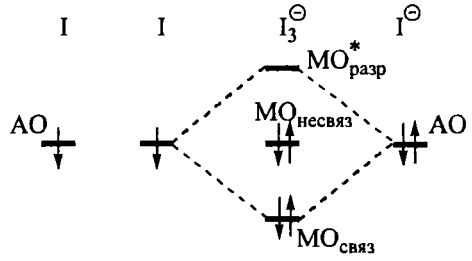


Рис. 1.5. Схема образования МО-орбиталей $I_3^{\ominus}$

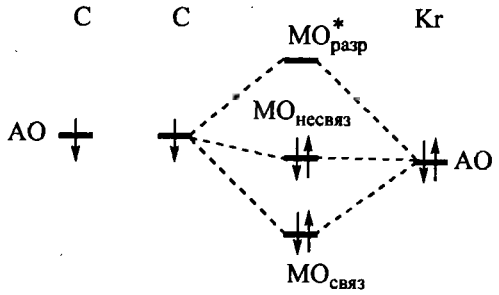


Рис. 1.6. Схема образования МО-орбиталей $(CF_3)_2Kr$ (связи C–Kr)

Аналогичный принцип (возможность занятия несвязывающей молекулярной орбитали) реализуется в соединениях инертных газов, впервые полученных в 1962 г. Н. Бартлеттом.

Например, строение соединения $(CF_3)_2Kr$ представлено на рис. 1.6 (показаны только АО и МО, участвующие в образовании связи C–Kr).

Электрон-дефицитные связи. Моноборан (BH_3) быстро превращается в более стабильный диборан:

$$BH_3 + BH_3 \longrightarrow B_2H_6 \qquad \Delta H = -119{,}2 \text{ кДж/моль}$$

Образование диборана в рамках метода МО объясняется тем, что два электрона располагаются на изогнутой трехцентровой связывающей молекулярной орбитали («банановой») (рис. 1.7; показаны только АО и МО, участвующие в образовании связи B···H–B).

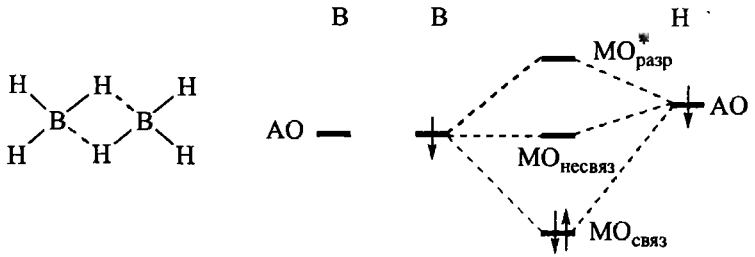
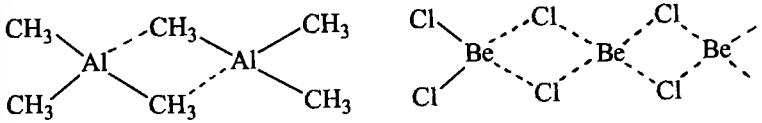


Рис. 1.7. Схема образования МО-орбиталей B_2H_6 (связи B···H–B)

В данном случае наблюдается дефицит валентных электронов: двенадцать вместо четырнадцати.

Аналогично строение соединений типа:



Двухэлектронная многоцентровая связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (2 + 0).

Типичный пример такого рода связи — π-комплексы.

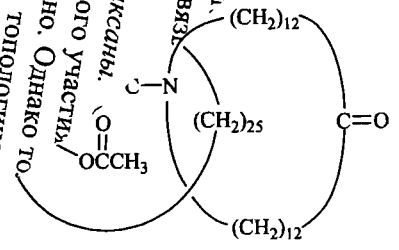
Донором электронов является двухэлектронная π-МО, двухцентровая в алкенах и многоцентровая в сопряженных системах, акцептором является катион (атом или центральный атом группы атомов).

В результате образуется сложная многоцентровая МО, особе[illegible] которой является расположение катиона над π-МО

на[illegible]
це[illegible]

58

те.
ность.
электрон
выше, атом
ных химическ
Нольэлектро
химической связи
знаке «количество связ
0 электронов.
Катенаны, ротаксаны.
соединения без видимого участи
нов было известно давно. Однако то
дине XX века первых топологических
нанов и ротаксанов, устойчивость которых
обычным соединениям с типичной ковален



[illegible]ы только некоторые стадии.

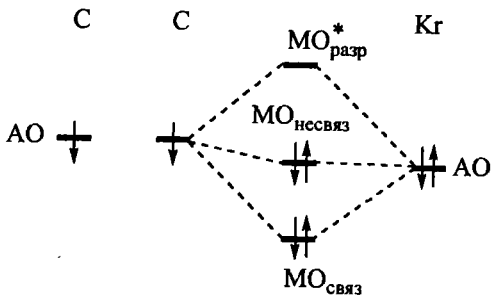


Рис. 1.6. Схема образования МО-орбиталей $(CF_3)_2Kr$ (связи C–Kr)

Аналогичный принцип (возможность занятия несвязывающей молекулярной орбитали) реализуется в соединениях инертных газов, впервые полученных в 1962 г. Н. Бартлеттом.

Например, строение соединения $(CF_3)_2Kr$ представлено на рис. 1.6 (показаны только АО и МО, участвующие в образовании связи C–Kr).

Электрон-дефицитные связи. Моноборан (BH_3) быстро превращается в более стабильный диборан:

$$BH_3 + BH_3 \longrightarrow B_2H_6 \qquad \Delta H = -119{,}2 \text{ кДж/моль}$$

Образование диборана в рамках метода МО объясняется тем, что два электрона располагаются на изогнутой трехцентровой связывающей молекулярной орбитали («банановой») (рис. 1.7; показаны только АО и МО, участвующие в образовании связи B···H–B).

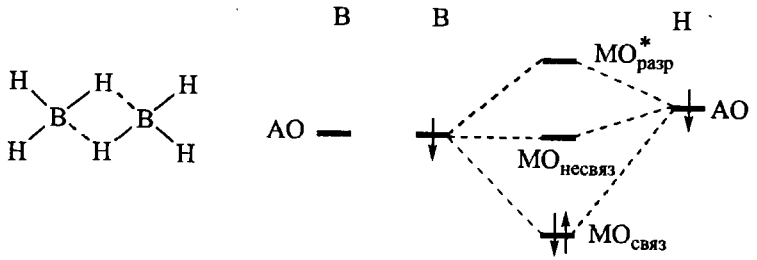
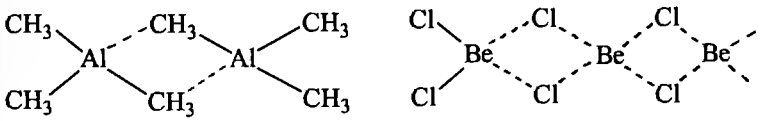


Рис. 1.7. Схема образования МО-орбиталей B_2H_6 (связи B···H–B)

В данном случае наблюдается дефицит валентных электронов: двенадцать вместо четырнадцати.

Аналогично строение соединений типа:



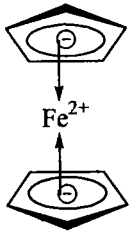
Двухэлектронная многоцентровая связь, образованная по донорно-акцепторному механизму (2 + 0).

Типичный пример такого рода связи — π-комплексы.

Донором электронов является двухэлектронная π-МО, двухцентровая в алкенах и многоцентровая в сопряженных системах, акцептором является катион (атом или центральный атом группы атомов).

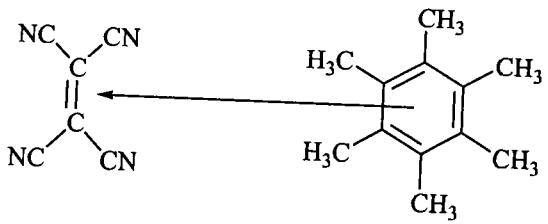
В результате образуется сложная многоцентровая МО, особенностью которой является расположение катиона над π-МО:

Такого рода π-комплексы могут быть очень прочными, например, «сэндвичевые структуры», в частности, ферроцен и ему подобные соединения:



Особая устойчивость ферроцена связана с его ароматическим характером (см. главу XV).

Если в качестве донора и акцептора выступают многоцентровые МО, то говорят об образовании комплексов с переносом заряда (КПЗ), например, в комплексе тетрацианэтилена с гексаметилбензолом:



Донором является гексаметилбензол, соединение с большим числом электронодонорных групп, акцептором — тетрацианэтилен, соединение с большим числом электроноакцепторных групп.

Комплексы с переносом заряда являются типичными примерами межмолекулярных взаимодействий, они обычно менее прочны по сравнению с π-комплексами.

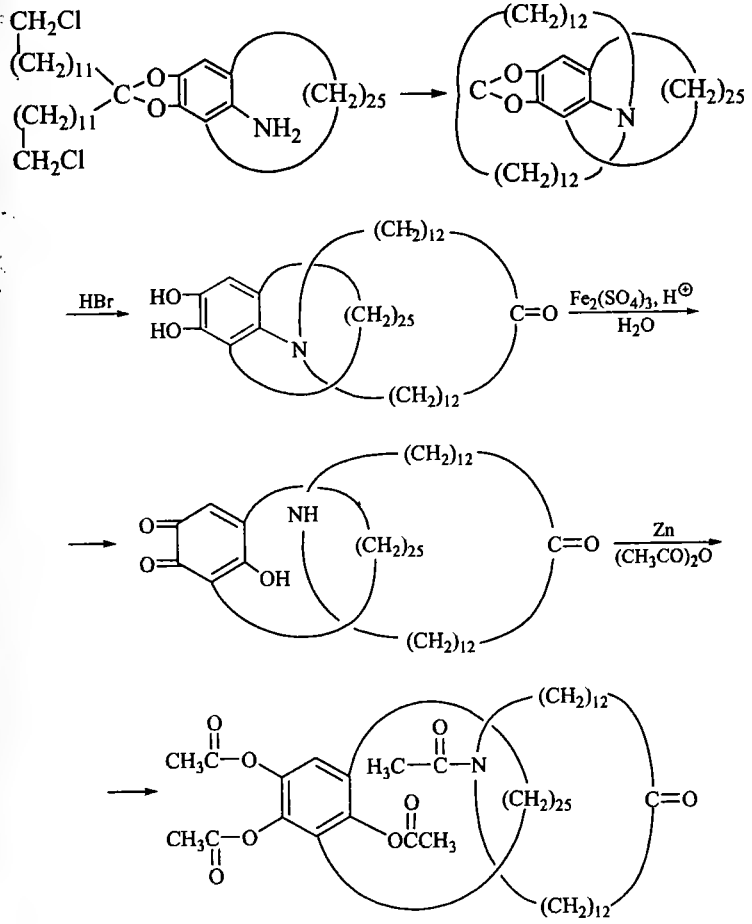
Донорно-акцепторные взаимодействия показывают, что атом или группа атомов продолжают проявлять остаточную способность к образованию химической связи до тех пор, пока не используют с максимальной эффективностью все валентные орбитали, занятые или не занятые электронами (одним или двумя). То есть, как отмечалось выше, атом или молекула стремится к максимуму возможных химических связей.

Нольэлектронная химическая связь. В матрице типов химической связи (табл. 1-3) в системообразующем признаке «количество связывающих электронов» может быть 0 электронов.

Катенаны, ротаксаны. Образование молекулярного соединения без видимого участия в этом процессе электронов было известно давно. Однако только получение в середине XX века первых топологических изомеров — катенанов и ротаксанов, устойчивость которых соответствовала обычным соединениям с типичной ковалентной связью,

стало по-настоящему крупнейшим успехом теории химической связи [9].

Идея получения молекул, состоящих из двух продетых друг в друга циклов, выдвинутая в начале XX века Р. Вильштеттером, была реализована в 1964 г. Г. Шиллом и А. Люттрингхаузом. Двадцатистадийный синтез катенана с циклами, содержащими 26 и 28 атомов, дал выход 20%:



Примечание. Даны только некоторые стадии.

В 1969 г. получен катенан, состоящий из трех продетых друг в друга циклов. В этот период были также синтезированы ротаксаны, топологические изомеры типа «гантель в цикле».

Теоретически предсказаны и другие топологические изомеры, например, лист Мёбиуса (получен), узлы — «связанные механически узлом две длинные цепи», и т. д.

Разрушение топологических изомеров возможно только при разрыве ковалентной связи в одном из фрагментов. Недавно было показано, что природные ДНК содержат фрагменты катенанов.

Клатраты. Другим примером нольэлектронного конструирования молекул являются соединения включения, или клатраты. Обычно клатраты образуются из растворов в процессе кристаллизации путем внедрения «посторонних» молекул в пустоты кристаллической решетки базового вещества. Так, молекулы воды во многих клатратах образуют сложную кристаллическую решетку, отличающуюся от обычного льда большей рыхлостью. В ней на 46 молекул воды имеется шесть пустот диаметром 5,9 Å и две пустоты диаметром 5,2 Å. Если внедряющиеся молекулы сравнительно невелики (Ar, Xe, CH_4, CH_3Cl, C_2H_6, CO_2, SO_2), то они могут занять все восемь пустот, то есть предельное отношение числа внедренных молекул к числу молекул воды равно 8/46 = 1/5,75. Гидрат аргона, например, выражается формулой $Ar \cdot 5{,}75\ H_2O$.

Более крупные молекулы (Cl_2, Br_2, CH_3Br) заполняют только шесть пустот, тогда отношение числа внедренных молекул к числу молекул воды составит 6/46 = 1/7,67. Действительно, еще в 1811 г. Г. Дэви обнаружил гидрат хлора примерного состава $Cl_2 \cdot 10\,H_2O$.

Еще более крупные молекулы (C_2H_5Cl, CH_3I, $CHCl_3$) дают с водой клатраты другой структуры с соотношением 1/17. То есть состав клатратов определяется лишь размерами пустот и внедренных молекул, а не химическими свойствами последних. Очень малые по сравнению с пустотами «вещества-хозяина» молекулы легко покидают его, и клатрат неустойчив, требуется высокое давление, чтобы они не покинули «хозяина». Типичный клатрат образует крахмал с иодом, дающий синее окрашивание в воде.

Интересен оригинальный способ опреснения морской воды, запатентованный Донатом. При нагнетании природного газа в соленую воду (температура от +4,4 до +23,9 °С, давление 0,7–7,0 МПа) образуются твердые углеводородные гидраты, которые отфильтровываются и далее при пониженном давлении разлагаются до воды и газа. Газовые конденсаты арктического шельфа, видимо, имеют ту же природу.

Образование клатратов углеводородов с мочевиной используют для разделения разветвленных изоалканов от нормальных алканов (в спиральную полость кристалла мочевины вмещается только нормальный алкан с неразветвленной углеродной цепью).

В 1961 г. Л. Полинг выдвинул теорию молекулярной анестезии, согласно которой общий принцип действия разных химически инертных веществ, вызывающих общий наркоз, связан с образованием микрокристаллов клатратного типа в клетках мозга (Xe, $CHCl_3$, эфир и т. д.).

Соединения включения широко известны и в неорганической химии. Это кластеры, соединения внедрения водорода (Pd), кислорода (Ti, W, Nb), азота (сталь), углерода (сталь), соединения включения стали, графита, алюмосиликатов (цеолиты) и др.

Строго говоря, следует отметить, что в клатратах осуществляется частично электронное взаимодействие.

1.8. Межмолекулярные взаимодействия

Несмотря на валентное насыщение в обычном понимании, молекулы (кинетически независимая частица в виде атома, нейтральной молекулы одно- или многоатомного иона) взаимодействуют между собой, и это взаимодействие влияет на агрегатное состояние вещества и его свойства. Такое межмолекулярное взаимодействие приводит к даль-

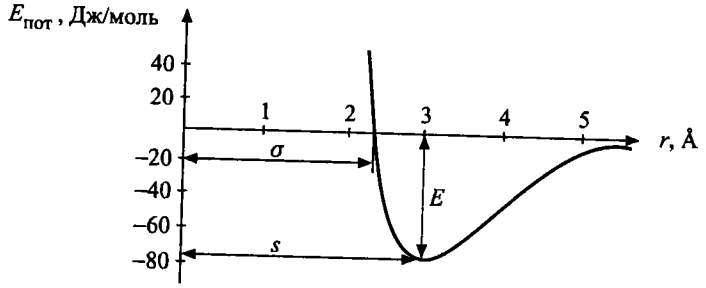


Рис. 1.8. Энергия взаимодействия двух атомов гелия:
s — расстояние между центрами атомов гелия, E = –76,1 Дж/моль

нейшему понижению энергии системы, что и является движущим мотивом поведения молекулы. Между молекулами уже в газовой фазе появляются силы притяжения, называемые силами Ван-дер-Ваальса, которые вызывают отклонения поведения газов от идеального. Жидкости и кристаллы, образующиеся в результате действия сил притяжения, имеют определенную плотность, что указывает на существование сил как притяжения, так и отталкивания, а на определенном расстоянии между молекулами эти силы равны по величине и направлены навстречу друг другу.

Потенциальная кривая взаимодействия двух атомов гелия приведена на рис. 1.8.

Следует сразу оговориться, что второй тип межмолекулярного взаимодействия — водородная связь — является по своей сути донорно-акцепторным взаимодействием, то есть имеет квантово-механическую природу, как отмечалось ранее.

Выражение для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия имеет вид:

$$E = E_{пр} + E_{отт}, \qquad (23)$$

где: E — энергия межмолекулярного взаимодействия,
$E_{пр}$ — энергия притяжения,
$E_{отт}$ — энергия отталкивания.

Энергия притяжения представляет собой сумму:

$$E_{пр} = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп} + E_{рез}, \qquad (24)$$

где: $E_{ор}$ — энергия ориентационного взаимодействия,
$E_{инд}$ — энергия индукционного взаимодействия,
$E_{дисп}$ — энергия дисперсионного взаимодействия,
$E_{рез}$ — энергия резонансного взаимодействия (обычно пренебрегают).

Электростатическое взаимодействие. Оно включает взаимодействие электрически заряженных атомов (ионов), постоянных диполей (постоянная поляризация полярных молекул), индуцированных диполей (поляризуемость, способность к дополнительной поляризации под действием электрического поля, в том числе и внешнего). Для полярных молекул наиболее важным является взаимодействие постоянных диполей, так называемое ориентационное взаимодействие (эффект Кезома).

Сближение двух полярных молекул дает минимальную энергию системы при ориентации диполей по типу *а* или *б* на рис. 1.9.

Энергия ориентационного взаимодействия равна сумме кулоновского притяжения и отталкивания зарядов полюсов диполей. Для пары диполей типа *а* получим [4, с. 250]:

$$E_{ор} = -\frac{e^2}{s-l} - \frac{e^2}{s+l} + \frac{2e^2}{s} = -\frac{2e^2 l^2}{(s^2 - l^2)s}, \qquad (25)$$

где: e — заряд диполя,
s — расстояние между центрами диполей,
l — длина диполя.

Рис. 1.9. Ориентационное взаимодействие полярных молекул (две возможные устойчивые ориентации)

Учитывая, что $s \gg l$ и $\mu = el$, из (25) имеем:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^2}{s^3}, \qquad (26)$$

где μ — постоянный дипольный момент полярной молекулы.

Легко показать, что и для пары диполей типа *б* выражение (26) справедливо.

Разумеется, формула (26) справедлива для расчета энергии ориентационного взаимодействия, если тепловое движение не расстраивает ориентацию молекул, то есть когда $E_{\text{ор}} \gg k \cdot T$ (в кристаллах). В газах, жидкостях, растворах на поверхности (адсорбция) необходимо учитывать тепловое движение, и уравнение (26) принимает вид [4, с. 251]:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4}{3s^6} \cdot \frac{1}{kT}, \qquad (27)$$

где k — постоянная Больцмана.

Индукционное (электрокинетическое) взаимодействие (эффект Дебая). Молекула, имеющая постоянный дипольный момент, наводит в другой молекуле, полярной или неполярной, так называемый индуцированный, наведенный дипольный момент, величина которого приближенно равна

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \cdot \vec{F}, \qquad (28)$$

где: $\mu_{\text{инд}}$ — индуцированный дипольный момент,
α — поляризуемость молекулы,
$\vec{F}$ — напряженность электрического поля молекулы, наводящей дипольный момент.

Энергия индукционного взаимодействия зависит от напряженности поля, создаваемого в центре неполярной частицы постоянным диполем полярной молекулы, и величины $\mu_{\text{инд}}$ [4, с. 252]:

$$E_{\text{инд}} = \frac{2\alpha\mu^2}{s^6}. \qquad (29)$$

Индуцирование временного дипольного момента возможно и при взаимодействии неполярных молекул. Флуктуация электронных плотностей двух молекул может происходить согласованно с образованием временно наведенных диполей, между которыми и наблюдается притяжение. При этом не наблюдается насыщение, то есть притяжение между двумя молекулами не мешает заметным образом притяжению каждой из этих двух молекул к третьей. Этим электрокинетические, или индукционные, силы резко отличаются от сил электронного обмена, которые ведут к образованию ковалентных связей.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона). Молекулы, имеющие сферически симметричное распределение заряда, не могут взаимодействовать электростатически. Такие молекулы не имеют дипольного и других электрических моментов. Агрегатирование таких молекул происходит под влиянием дисперсионных сил, имеющих чисто квантово-механическую природу.

Если уподобить электроны в атомах и молекулах колеблющимся около ядра частицам-осцилляторам, то можно представить колебания двух осцилляторов «в такт» как соединение двух маятников упругой нитью. В результате общая энергия системы понизится на величину $E_{\text{дисп}}$ [4, с. 254]:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C}{s^6}, \qquad (30)$$

$$C = \frac{3}{4}\alpha^2 \cdot I, \qquad (31)$$

где: C — константа Лондона,
I — потенциал ионизации,
α — поляризуемость,
s — расстояние между центрами молекул (атомов).

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность, и для неполярных молекул оно наряду с индукционным взаимодействием — главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса, определяющих агрегатное состояние вещества. Дисперсионное взаимодействие вносит известный вклад и в энергию ионной связи в молекулах и кристаллах.

Короткодействующие (обменные) взаимодействия (резонансные).

На коротких расстояниях заметными становятся силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул. На больших расстояниях они несущественны, так как электронная плотность в атомах падает до нуля уже на расстоянии около 3,0 Å от ядра.

Если в результате перекрывания электронных облаков образуется химическая связь по ковалентному, донорно-акцепторному механизму, водородного типа, то происходит понижение общей энергии системы. Если же речь идет о молекулах, в которых все возможные связи образованы, то такое перекрывание приводит к отталкиванию [4, с. 256]:

$$E_{отт} = A \cdot e^{-s/\rho}, \qquad (32)$$

$$E_{отт} = B \cdot s^{-n}, \qquad (33)$$

где: A и ρ — константы, определяемые при исследовании столкновений атомов инертных газов и простейших молекул,
B и n — находят из опыта, обычно $n = 12$.

Таким образом, общее выражение для энергии межмолекулярного взаимодействия принимает вид:

$$E_{ммв} = -\left(\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^2 I\right)\cdot s^{-6} + Bs^{-n}. \qquad (34)$$

Ориентационная составляющая значительна только для сильно полярных молекул, индукционная — обычно очень мала, и наиболее важным слагаемым является дисперсионная составляющая (табл. 1-4).

Особое значение дисперсионного взаимодействия в том, что оно характерно для всех веществ, и в аддитивности дисперсионных сил.

Учитывая приближенность электростатических расчетов и невозможность точного расчета параметров A и ρ (B и s), потенциала отталкивания, значений поляризуемости и констант Лондона, обычно пользуются эмпирическими формулами для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, например, формулой Ленарда – Джонса:

$$E_{ммв} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{6}\right], \qquad (35)$$

где: $\sigma = s_o$, при котором $E_{ммв} = 0$ (диаметр столкновения),
ε — максимальное значение энергии притяжения (глубина потенциальной ямы, которая достигается при $s = 2^{1/6}\,\sigma = 1{,}122\sigma$, см. рис. 1.8).

Таблица 1-4

Вклады различных эффектов в межмолекулярные взаимодействия между полярными молекулами

Молекула	μ, Д	$\alpha \cdot 10^{24}$, см^3	$E \cdot s^6$, 10^{-67} Дж · см^6		
			$E_{ор}$	$E_{дисп}$	$E_{инд}$
CO	0,12	1,99	0,0034	67,5	0,057
HI	0,38	5,40	0,35	382	1,68
HBr	0,78	3,58	6,2	176	4,05
HCl	1,03	2,63	18,6	105	5,4
NH_3	1,50	2,21	84	93	10
H_2O	1,84	1,48	190	47	10

Межмолекулярные взаимодействия играют большую роль в химических реакциях как в растворе, так и на поверхности, в катализе, оказывают серьезное влияние на физические свойства, очень важны для физики, неорганической и органической химии, молекулярной биологии, кристаллографии, химии полимеров, коллоидной химии, химии поверхностей и других разделов естественных наук.

Агрегатирование молекул до жидкостей становится возможным благодаря водородным связям, где они могут образоваться, и силам Ван-дер-Ваальса; полярных молекул — диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействиям, неполярных — дисперсионным взаимодействиям.

Таблица 1-5

Типы химической связи и взаимодействия в твердых телах (кристаллах)

Характеристика	Молекулярные кристаллы	Ковалентные каркасные кристаллы	Металлические кристаллы	Ионные кристаллы
Структурная единица	Молекула	Атом	Атом	Ион
Основные типы связи, взаимодействия между структурными элементами	Водородная связь, диполь-дипольное взаимодействие, ван-дер-ваальсовы силы	Ковалентные связи	Взаимодействие электронного газа с системой положительных ионов металла	Ионные связи
Физические свойства:				
твердость	Мягкие	Твердые	Широкий диапазон твердости	Твердые
температура плавления	Низкая	Высокая	Широкий диапазон	Высокая
электрические свойства	Диэлектрики	Диэлектрики, полупроводники	Проводники	Диэлектрики
Типичные представители	Неметаллы правой части периодической таблицы, соединения неметаллов	Неметаллы центральной части периодической таблицы	Металлы левой части периодической таблицы	Соединения металлов с неметаллами
Примеры	O_2, C_6H_6, H_2O, Br_2, C_6H_5OH	алмаз, Si, ZnS, SiO_2	Na, Zn, Au, латунь, бронза	KI, NaCl, LiH, Na_2SO_4

Химические связи в твердых телах [2, т. 1, с. 639] представлены в таблице 1-5.

Ионные и ковалентные связи имеют энергию связи порядка 400 кДж/моль, металлические связи могут иметь различную прочность, но сопоставимую с прочностью ионных и ковалентных связей. Водородные связи достигают 10–35 кДж/моль, ван-дер-ваальсовы силы — от нескольких десятых до 2 кДж/моль. Однако водородные связи и ван-дер-ваальсовы силы играют более важную роль, чем можно предположить по их энергии, так как они образуются в большом количестве.

1.9. Химические связи элементов второго периода

1.9.1. Углерод

Атом углерода в основном, невозбужденном состоянии имеет электронное строение $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ и способен образовать две связи по ковалентному (1 + 1) механизму с сохранением пары электронов на 2s-орбитали. Однако углерод может перейти в возбужденное состояние с переходом одного электрона с 2s- на 2p-орбиталь. Энергия такого перехода составляет 675,7 кДж/моль [6, с. 105]. Углерод в возбужденном состоянии способен образовать уже четыре связи по ковалентному механизму (1 + 1). При образовании метана (CH_4) это дает общий выигрыш энергии 102,5 кДж/моль [6, с. 105].

Если исходить из использования трех p- и одной s-орбитали возбужденного углерода в молекуле метана, то следовало бы ожидать три эквивалентные по свойствам связи C–H и одну связь C–H неопределенной пространственной направленности, по свойствам резко отличающуюся от остальных. Однако экспериментальное изучение свойств метана показало полную идентичность свойств всех четырех связей. Реальная геометрия молекулы также резко отличается от ожидаемой. Валентные углы между всеми четырьмя связями оказались равными 109,5° вместо 90°.

Противоречие между теорией и экспериментом удалось снять благодаря теории Полинга – Слейтера. Согласно Л. Полингу, исходя из принципа максимального перекрывания, атомы стремятся использовать для образования связей такие орбитали, которые образуют максимально прочные связи, то есть энергия системы стремится к минимуму. Такими наиболее выгодными орбиталями являются гибридизованные орбитали. В гибридизации — образовании новых гибридизованных орбиталей — могут участвовать только орбитали с близкими значениями энергий (одинаковое главное квантовое число). Гибридизованные орбитали должны так располагаться в пространстве, чтобы обеспечить наименьшее межэлектронное отталкивание. Указанные условия фактически являются условиями нормировки при решении уравнения Шредингера и отыскании наиболее эффективных орбиталей, в конечном итоге — функций Ψ_i и коэффициентов c_i в уравнении (17). Коэффициенты показывают опосредованно энергию и геометрию орбиталей; варьируя их в зависимости от условий нормировки, можно получить разные линейные комбинации при сохранении общей энергии системы, однако число орбиталей остается во всех случаях неизменным. В молекуле метана в образовании связей участвуют, согласно теории гибридизации, четыре эквивалентные гибридные орбитали, полученные комбинацией одной 2s- и трех 2p-орбиталей, обычно обозначаемых как sp^3-орбитали.

Можно привести следующий условный пример. Если принять энергию 2s-орбитали условно равную 2, а 2p-орбитали — равную 6, то сумма энергий четырех орбиталей равна 20. Эта же сумма получится в четырех других вариантах: 2 + 6 + 6 + 6 = 20; 5 + 5 + 5 + 5 = 20; 4,6(6) + 4,6(6) + + 4,6(6) + 6 = 20; 4 + 4 + 6 + 6 = 20. Графически условно это представлено на рисунке 1.10. Несмотря на его очевидную условность, этот пример достаточно наглядно иллюстрирует особенность изменения энергий гибридизованных орбиталей.

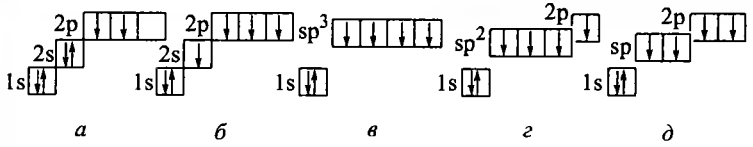


Рис. 1.10. Электронные конфигурации атома углерода:

а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние; *в* — sp^3-гибридное состояние; *г* — sp^2-гибридное состояние; *д* — sp-гибридное состояние

Главные оси четырех sp^3-орбиталей углерода в метане направлены к вершинам тетраэдра, и валентные углы равны 109,5°. Таким образом, теория гибридизации дала теоретическое обоснование тетраэдрической модели атома углерода Вант-Гоффа и Ле Беля, предложенной ими в 1874 г.

Что дала гибридизация в итоге? Во-первых, несмотря на сохранение общей энергии системы (атома), гибридизация дала sp^3-гибридные орбитали, лучше приспособленные для перекрывания, то есть образуются более прочные связи согласно принципу максимального перекрывания (рис. 1.11).

Во-вторых, sp^3-гибридные орбитали с углами 109,5° обеспечивают минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов.

Гибридные орбитали образуют σ-связи, то есть связи, образованные осевым перекрыванием (по оси между центрами атомов).

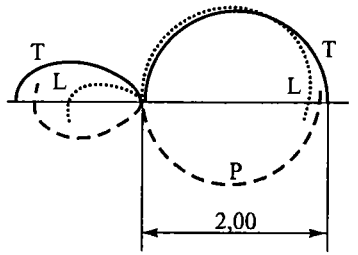
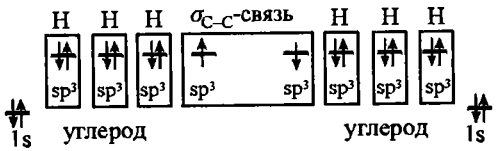


Рис. 1.11. Гибридные орбитали [10, с. 31]:

L — sp-орбиталь (угловая величина 1,93); P — sp^2-орбиталь (угловая величина 1,99); T — sp^3-орбиталь (угловая величина 2,00)

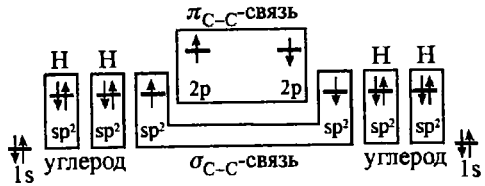
В молекуле этана CH_3–CH_3 связь С–С образована осевым перекрыванием двух sp^3-орбиталей:

Образование связей в этане



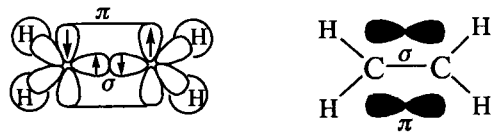
В молекуле этилена атомы углерода являются sp^2-гибридизованными. Линейная комбинация 2s- и двух 2p-орбиталей дает три эквивалентные sp^2-орбитали (рис. 1.10, *г*), главные оси которых расположены в плоскости под углом 120°, одна 2p-орбиталь остается неизменной, и ее главная ось перпендикулярна этой плоскости. Схема образования связей в молекуле этилена выглядит условно следующим образом:

Образование связей в этилене



Атомы углерода в молекуле этилена связаны двумя связями: осевое перекрывание sp^2- и sp^2-орбиталей дает σ_{C-C}-связь, а боковое перекрывание 2p- и 2p-орбиталей дает π_{C-C}-связь. Так как максимум перекрывания достигается при параллельном расположении 2p-орбиталей, вращение вокруг оси С–С в обычных условиях невозможно, ибо для этого необходим разрыв π-связи, что тепловое движение совершить не в состоянии (энергия разрыва π-связи — около 264 кДж/моль, а тепловое движение при температурах ниже 100 °С способно разорвать связь не прочнее 130 кДж/моль [11, т. 1, с. 105]). Таким образом, в молекуле этилена все

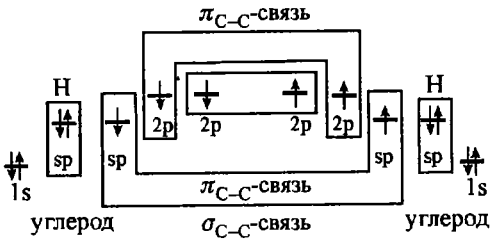
атомы расположены в одной плоскости и валентные углы равны 120°, перекрывание 2p-орбиталей с образованием π-связи приводит к некоторой избыточной π-электронной плотности в области С–С связи над и под плоскостью, в которой расположены атомы углерода и водорода:



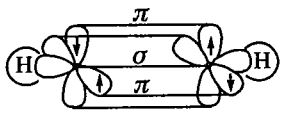
орбитали в этилене π-связь в этилене

В молекуле ацетилена атомы углерода являются sp-гибридизованными. Линейная комбинация 2s- и одной 2p-орбиталей дает две эквивалентные sp-орбитали (рис. 1.10, *д*), которые расположены под углом 180°. Две оставшиеся 2p-орбитали перпендикулярны друг другу и оси обеих sp-орбиталей. Схема образования связей в молекуле ацетилена приводится ниже:

Образование связей в ацетилене



Атомы углерода в молекуле ацетилена связаны тремя связями, осевое перекрывание sp- и sp-орбиталей дает σ-связь, боковое перекрывание двух пар 2p-орбиталей — две π-связи, молекула линейна:



π-связи в ацетилене

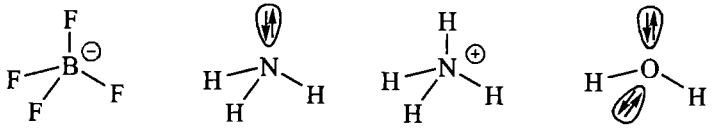
Степень перекрывания тем выше, чем больше доля s-орбиталей, это приводит к укорочению связи в ряду:

$p < sp^3 < sp^2 < sp < s$ — степень перекрывания,

$r_p > r_{sp^3} > r_{sp^2} > r_{sp} > r_s$ — ковалентный радиус.

1.9.2. Другие элементы второго периода

Бериллий, бор, азот, кислород при образовании химических связей также используют гибридные орбитали, причем неподеленные пары электронов занимают свободные гибридные орбитали. Таким образом, если, например, в BF_3 атом бора находится в sp^2-гибридизованном состоянии, то в $BF_4^{\ominus}$ — в sp^3-гибридизованном, и $B^{\ominus}$ изоэлектронен C; в NH_3 и $NH_4^{\oplus}$ атом азота sp^3-гибридизованный, и $N^{\oplus}$ изоэлектронен углероду; в H_2O атом кислорода sp^3-гибридизованный:



Часто возникает обратная задача: как по структурной формуле определить состояние гибридизации атомов в молекуле данного соединения? Правило, справедливое почти во всех случаях, с которыми приходится иметь дело в органической химии, формулируется следующим образом: если число атомов или групп атомов, связанных с интересующим атомом (второго периода, третьего — в меньшей степени), и неподеленных пар электронов, принадлежащих этому же атому, равно четырем, то это соответствует sp^3-гибридизации, если трем — sp^2-гибридизации, двум — sp-гибридизации.

В заключение отметим, что в органических соединениях встречаются атомы третьего и других периодов, соответственно встречаются и другие типы гибридизации, например, sp^2d, sp^3d^2 и др., орбитали с такими гибридизациями имеют квадратную, октаэдрическую и прочие пространственные ориентации.

1.10. Физические свойства ковалентной связи

Важнейшими физическими параметрами связи являются те, которые характеризуют их симметрию, размеры, электрические и термохимические свойства.

1.10.1. Длина связи

Длина связи — это равновесное расстояние между центрами ядер. Связь сравнивают с пружиной, позволяющей атомам колебаться в некоторых оптимальных пределах. К сожалению, как показали экспериментальные данные, длина связи может служить характеристикой типа связи и обладает аддитивными свойствами только в несопряженных, небольших по размеру молекулах. В таких молекулах длина связи зависит от типа гибридизации. Ковалентные радиусы атомов по Полингу [10, с. 141] приведены в таблице 1-6.

Таблица 1-6

Ковалентные радиусы* атомов по Полингу

Тип гибридизации	Ковалентные радиусы атомов, Å							
	C	N	O	S	F	Cl	Br	H
sp^3	0,722	0,70	0,66	1,04	0,64	0,99	1,14	0,30–0,37
sp^2	0,667	0,60	0,55	0,94				
sp	0,603	0,55						

* Ковалентные радиусы r_A и r_B — наименьшее расстояние, на которое может приблизиться другой атом:

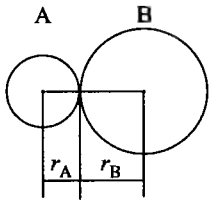


Таблица 1-7

Длина связи C_{sp^n}–X, Å

Связь	Тип атома X					
	H	Csp^3	F	Cl	Br	I
Csp^3–X	1,10	1,54	1,33	1,74	1,94	2,14
Csp^2–X	1,08	1,51	1,33	1,73	1,89	2,09
Csp–X	1,06	1,46	1,27	1,64	1,79	1,99

Приводимые ниже экспериментальные данные длин связи хорошо согласуются с ковалентными радиусами Полинга:

C–C	C=C	C≡C
1,543 Å	1,337 Å	1,204 Å

В таблице 1-7 представлена зависимость длин связи от типа гибридизации атома углерода.

Однако в большинстве органических молекул, особенно имеющих сопряженные фрагменты, взаимное влияние атомов в молекуле делает невозможным аддитивный подход, что требует знания экспериментальных значений длин связей. Усредненные длины связи, а также некоторые зависимости для их расчета приведены в [12; 13].

1.10.2. Валентные углы

Угол между связями (валентный угол) является свойством двух связей одного общего атома и должен рассматриваться как свойство этого атома. Согласно теории гибридизации Полинга – Слейтера валентный угол определяется характером гибридных орбиталей: для sp^3-гибридных он равен 109,5°, sp^2-гибридных — 120°, sp-гибридных — 180°. И наоборот, по величине валентного угла можно судить о типе гибридизации атома.

Близка по предсказательной возможности к теории гибридизации концепция межэлектронного отталкивания, развивавшаяся Р. Гиллеспи [14], согласно которой связывающие и неподеленные пары электронов атома располагаются вокруг него таким образом, чтобы взаимное отталкивание было наименьшим. Для атомов второго периода четыре пары направлены по углам тетраэдра (109,5°), три — в плоскости под углом 120°, два — под углом 180°. У атомов третьего и большего периодов искажение угла в результате отталкивания резко уменьшается. Так, если в H_2O валентный угол составляет 105°, то в H_2S он равен 92°, хотя в обоих случаях согласно теории межэлектронного отталкивания используются p-орбитали, расположенные под углом 90°.

Таблица 1-8

Ожидаемые равновесные конфигурации молекул

Гибридные орбитали	Равновесная конфигурация
sp	Линейная
sd	Угловая
sp^2	Плоский равносторонний треугольник
sp^3	Тетраэдр
sp^2d	Квадрат
sp^3d^2	Октаэдр
sp^3d	Тригональная бипирамида
sp^3d^4	Додекаэдр

Тем не менее теория межэлектронного отталкивания не имеет принципиальных преимуществ перед теорией гибридизации и не всегда ее предсказания верны.

Возможность оценить конфигурацию молекулы сравнительным анализом на основе периодического закона является одним из наиболее надежных методов. В таблице 1-8 приведены ожидаемые равновесные конфигурации молекул.

Для молекул органических веществ наиболее характерными являются линейная, плоская треугольная, квадратная, октаэдрическая конфигурации, реже — тригональная бипирамидальная, додекаэдрическая.

Таблица 1-9

Энергии разрыва связей (кДж/моль, 25 °С) [11, т. 1, с. 26, 94, 97; 13]

Связь	Энергия	Связь	Энергия	Связь	Энергия	Связь	Энергия
H–H	436,0	H–OC_6H_5	355,6	H–F	563,2	F–F	153,1
D–D	443,5	H–$OCOCH_3$	468,6	H–Cl	431,8	Cl–Cl	242,7
O=O	498,3	H–SH	376,6	H–Br	366,1	Br–Br	192,9
O–O	146,4	H–SR	347,3	H–I	298,7	I–I	151,0
N≡N	944,7	H–NH_2	430,9	C–C	345,6	S–S	225,9
N=N	418,4	H–P	318,0	C=C	608,8	N–O	221,7
N–N	163,2	C–F	485,3	HC≡CH	958,0	N=O	606,7
H–CH_3	426,8	C–Cl	338,9	C≡N	805,2	N=C	615,0
H–CH_2CH_3	405,8	C–Br	284,5	CH_3–CH_2CH_3	355,6	HO–CH_3	382,8
H–CH=CH_2	439,3	C–I	213,4	CH_3–$\{$–CH=CH_2	384,9	HO–C_6H_5	431,0
H–C_6H_5	430,9	N–F	272,0	C_6H_5–CH_2CH_3	355,6	HO–$COCH_3$	456,1
H–C≡CH	523,0	N–Cl	192,5	C_6H_5–C_6H_5	418,4	CH_3O–CH_3	334,7
H–$CH_2C_6H_5$	330,5	O–F	188,3	CH_2=CH–$\{$–CH=CH_2	418,4	CH_3O–C_6H_5	380,7
H–CH_2CH=CH_2	326,4	O–Cl	217,6	CH≡C–$\{$–C≡CH	627,6	CH_3O–CH=CH_2	364,0
H–$CH(CH_3)_2$	397,5	O–Br	200,8	CH_3–$COCH_3$	343,1	CH_3O–$COCH_3$	405,8
H–$C(CH_3)_3$	376,6	C=O (CO_2)	803,3	CH_3–CH_2OH	347,3	H_2N–CH_3	330,5
H–OH	497,9	C=O (CH_2O)	694,5	CH_3–$CH_2C_6H_5$	301,2	H_2N–C_6H_5	380,7
H–O_2H	376,6	C=O (альдегиды)	736,4	CH_3–CN	510,4	H_2N–$COCH_3$	401,7
H–OCH_3	426,8	C=O (кетоны)	748,9	CH_3–$\{$–C≡CH	489,5		

1.10.3. Энергии разрыва связей

Энергия разрыва химической связи является одной из важнейших ее характеристик, определяющей особенности строения и разнообразные свойства химических соединений, особенно в кинетике и термодинамике химических реакций.

Энергия разрыва химической связи — это энергия, затрачиваемая на разрыв этой связи или выделяющаяся при ее образовании в расчете на моль частиц. В случае молекул, содержащих две или более одинаковых связи, различают энергию разрыва одной из этих связей или среднюю энергию разрыва этих связей. Обычно используют среднюю энергию разрыва.

Отклонения от аддитивности в энергии разрыва связи, особенно в сопряженных системах, еще более существенны, чем для длин связей. По этой причине желательно использование экспериментальных данных для подобных структур. Усредненные значения энергий разрыва связей приведены в таблице 1-9.

Необходимо иметь в виду, что в зависимости от экспериментальных методов измерений энергий разрыва связей и методов расчета их значения заметно различаются, что видно по данным разных литературных источников. Задачи оценочного типа, характерные для органической химии, не требуют высокой точности, поэтому для таких целей могут быть использованы разные данные при условии получения их одним методом.

В качестве справочного материала по энергиям разрыва связи рекомендуем обратить внимание на [11; 12; 13; 15].

1.10.4. Дипольные моменты

Любая химическая связь, как система электрических зарядов, должна обладать электрическими свойствами. Смещение электронной плотности в основном состоянии проявляется в эффекте поляризации, под влиянием внешнего электрического поля — эффекте поляризуемости. Степень поляризации зависит от разности электроотрицатель-

Таблица 1-10

Шкала электроотрицательностей атомов

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Br
Электроотрицательность	2,1	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,8
Атом		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	J
Электроотрицательность		0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	2,4

ностей атомов связи, которую можно определить как способность атома притягивать его внешние электроны.

Согласно Полингу, электроотрицательность может быть вычислена по следующему уравнению:

$$X_A - X_B = \Delta X = 0{,}28\sqrt{\Delta E} = \\ = 0{,}28\sqrt{E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}}, \qquad (36)$$

где: X_A, X_B — электроотрицательность атомов A и B,
E_{A-A}, E_{B-B}, E_{A-B} — энергии связей.

Значения электроотрицательности по Полингу [4, 16] для некоторых атомов, обычно встречающихся в органических соединениях, даны в таблице 1-10.

Пример влияния типа связи на электроотрицательность:

Тип связи	–C–	C=–	– C =–	C=	C≡	=C–	≡C–	O=	N≡
Электроотрицательность	2,5	2,3	2,7	2,1	2,0	2,8	2,8	4,71*	4,208*

* Рассчитаны по уравнению (36) для значений энергий связи:

$E_{C=O}$ = 748,9 кДж/моль $E_{C\equiv N}$ = 889,2 кДж/моль
$E_{O=O}$ = 498 кДж/моль $E_{C\equiv C}$ = 958 кДж/моль
$E_{C=C}$ = 608,8 кДж/моль $E_{N\equiv N}$ = 994,7 кДж/моль

В периодической таблице электроотрицательность элементов уменьшается сверху вниз в каждой группе и справа

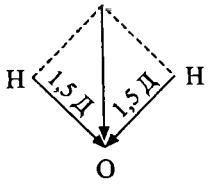
налево в каждом периоде. Электроотрицательность может быть использована как мера полярности связи. Например, для простейших молекул существует эмпирическое правило: если разность электроотрицательностей больше 1,7, то химическая связь носит ионный характер.

Более удобной мерой полярности связи может служить дипольный момент. Если в молекуле A–A он равен 0, то в молекуле A–B равен

$$\mu_o = q \cdot l, \qquad (37)$$

где: μ_o — постоянный дипольный момент, определяемый разностью электроотрицательностей атомов A и B,
q — разделенный заряд,
l — расстояние разделения между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов.

Суммарный дипольный момент молекулы находят как векторную сумму дипольных моментов связи:



μ_{H_2O} = 1,84 Д

Если молекулу с μ_o поместить в электрическое поле, то она ориентируется по его направлению и в молекуле появляется дополнительный наведенный дипольный момент, величина которого будет пропорциональна напряженности электрического поля:

$$\mu_{доп} = \alpha \cdot \vec{F}, \qquad (38)$$

где: α – поляризуемость,
$\vec{F}$ — напряженность электрического поля.

Суммарный дипольный момент молекулы будет равен

$$\mu = \mu_o + \alpha \cdot \vec{F}. \qquad (39)$$

В молекулах типов A–B–C и A–B–D имеем: $\mu_{AB}^{ABC} = \mu_o + \alpha\vec{F}_C$, $\mu_{AB}^{ABC} = \mu_o + \alpha\vec{F}_D$, то есть $\mu_{AB}^{ABC} \neq \mu_{AB}^{ABD}$.

Следовательно, дипольный момент может служить качественной и количественной характеристикой взаимного влияния атомов в молекуле. Однако применение концепции электроотрицательности для объяснения дипольного момента молекул не всегда дает правильные результаты (μ_{CO} = 0,112 Д, хотя ΔX_{CO} = 1), поэтому необходима осторожность при пользовании ею.

Известны разнообразные методы определения и расчета дипольных моментов и поляризуемости через молекулярные рефракции, применения для этого аддитивных схем [17]. К сожалению, пока в этой области не удалось получить результаты, которые можно использовать для вышеназванных целей.

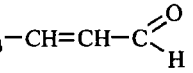
Задачи и упражнения

1. Чем отличаются:
   а) массовое число и атомный номер;
   б) атомная масса и атомный номер;
   в) главное и побочное (азимутальное) квантовые числа;
   г) сродство к электрону и электроотрицательность;
   д) катион и анион;
   е) дейтерий и тритий;
   ж) 2s-орбиталь и 2p-орбиталь;
   з) орбита и орбиталь.

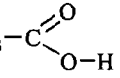
2. Какие из орбиталей имеют узловую поверхность:
   1s, 2s, 2p, 3d?

3. Укажите тип гибридизации каждого из атомов в соединениях.

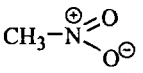
а) $CH_3CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$

б) 

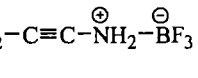
в) $CH_2{=}CH{-}Cl$

г) 

д) $CH_3\ddot{N}H_2$

е) 

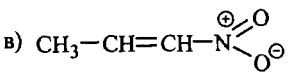
ж) $(CH_3)_3B$

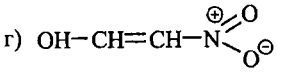
з) 

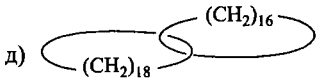
4. Дайте характеристику каждой химической связи по следующим параметрам: число центров связывания; число электронов связывания; механизм обобществления электронов; тип орбиталей связывания каждого атома, участвующего в образовании связи; тип перекрывания; тип связи по совокупности признаков, в том числе физическим свойствам.

а) CH_3Cl

б) CH_3Na

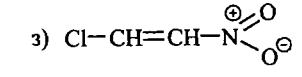
в) 

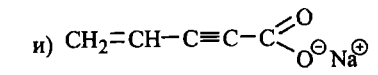
г) 

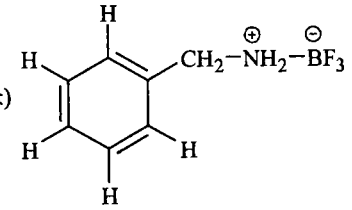
д) 

е) $(CH_3)_3N^{\oplus}{-}O^{\ominus}$

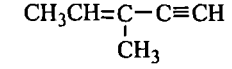
ж) $H_2^{\oplus}$

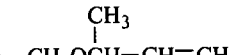
з) 

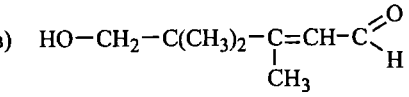
и) 

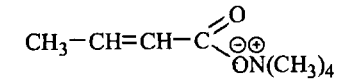
к) 

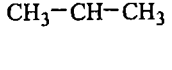
5. Нарисуйте схематически геометрию молекул (относительное пространственное расположение атомов в молекуле), если принять, что величины валентных углов объясняются с точки зрения теории гибридизации. Покажите схематически образование π-связей.

а) 

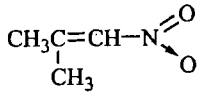
б) 

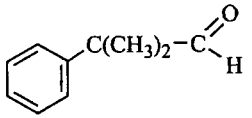
в) 

г) 

д) 

е) $Cl{-}CH{=}CH{-}CH_3$

ж) 

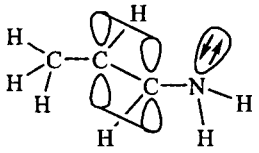
з) 

и) $CH_2=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$

л) $CH_3-\dot{C}H-CH_3$

к) $CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{O}(H)-CH_2-CH_3$

Пример: $CH_3–CH=CH–NH_2$



6. В каких соединениях следует ожидать образования водородных связей? Укажите тип.

а) $CH_3–O–CH_3$

б) HF

в) $CH_3–CH_2–OH$

г) $CH_3-C(=O)-OH$

д) $CH_3-C(=O)-CH=C(OH)-CH_3$

е) $CH_3-C(=O)-CH=C(OCH_3)-CH_3$

ж) $(CH_3)_3N$

7. Дайте схематически энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей.

а) O_2 в) CH_2 (триплетный) д) NO ж) KrF_2
б) CO г) CH_2 (синглетный) е) HF з) CO_2

8. Какое из соединений в приведенных парах имеет более высокую температуру кипения?

а) C_2H_6 или CH_3NH_2
б) *н*-C_5H_{12} или $C(CH_3)_4$
в) CH_3Cl или C_2H_5Cl
г) CH_3Cl или CH_3Br
д) H_2O или H_2S
е) C_2H_5OH или $HC\equiv C–CH_3$
ж) C_2H_5OH или $CH_3–O–CH_3$

Объясните свой вывод.

9. Почему диметилсульфоксид ($CH_3-\overset{\uparrow}{S}(=O)-CH_3$) растворяется в воде лучше, чем диметилсульфид ($CH_3–S–CH_3$)?

10. Найдите ошибки в написании следующих структур:

а) $CH_3-N(CH_3)(CH_3)(Cl)$

б) $CH_3-S(=O)-CH_3$

в) $H–BF_4$

г) $CH_3-O(Cl)-CH_3$

д) $CH_3-N(=O)=O$

е) $CH_3-S(=O)(=O)-OCH_3$

ж) $Cl–Al(CH_3)_4$

з) $CH_2=N\equiv N$

Дайте правильное написание.

11. Рассчитайте длины связей С–С в молекулах следующих соединений (значения ковалентных радиусов для sp^3-, sp^2-, sp-гибридизованных состояний атома углерода равны 0,767 Å, 0,742 Å, 0,668 Å, соответственно):

а) $CH_3–CH_2–CH_3$
б) $CH_3–CH=CH_2$
в) $CH_3–C\equiv CH$
г) $CH_3–CH=CH–CH_2–C\equiv CH$

II. Механизмы взаимного влияния

Как отмечалось в предыдущем разделе, в молекулах в результате взаимного влияния происходят электронные смещения. Реальные свойства молекул, связей, таким образом, зависят от перераспределения электронной плотности и ее величины на каждом атоме. Предсказание свойств молекул, связей, следовательно, связано со способностью предсказания распределения электронной плотности на качественном или количественном уровне. Количественная оценка распределения электронной плотности связана, в первую очередь, с квантово-химическими расчетами, а также другими подходами (см. главу XVII). Качественная теория взаимного влияния атомов в молекуле, теория электронных эффектов, развитая Льюисом, Лоури и Ингольдом [10], оказалась весьма удобным и простым инструментом в решении задач «структура – свойства», особенно полезна она в методических целях, хотя в последние годы ее популярность стала падать, совершенно напрасно, по нашему мнению.

Перераспределение электронной плотности в общем случае происходит как внутримолекулярно, то есть в результате взаимного влияния атомов внутри молекулы, так и межмолекулярно, то есть через пространство, разделяющее молекулы.

2.1. Межмолекулярные электронные взаимодействия

Передача влияния через пространство вне молекулы в основном ответственна за взаимодействие между молекулами. Основные силы такого взаимодействия рассматривались в разделе 1.8.

Электростатические силы дальнего действия, связанные с наличием полей и диполей, приводят к эффекту поля, особенно заметному в случае ионов и сильных диполей.

Дисперсионные силы более близкого действия, связанные с взаимной корреляцией движения «в такт» не обменивающихся электронных пар, приводят к электрокинетическому эффекту.

Обменные взаимодействия, связанные с взаимным отталкиванием электронных облаков на коротких расстояниях, известны как пространственные эффекты.

2.2. Внутримолекулярные электронные взаимодействия

Идея внутримолекулярных электронных взаимодействий теории электронных эффектов исходит из электронной теории строения атомов и молекул. Электронные смещения поэтому должны происходить таким образом, чтобы дублеты, октеты или другие стабильные группировки в атомах по возможности сохранялись.

Существует два механизма электронных смещений, которые соответствуют этим условиям.

Первый характерен тем, что все смещаемые электронные дублеты остаются в пределах своих первоначальных октетов, то есть в пределах своей связи. Этот механизм электронных смещений, взаимного влияния передается по σ-связям и называется **индуктивным механизмом (эффектом)**.

Второй механизм электронных смещений, взаимного влияния отличается сохранением электронных дублетов и октетов, заменой одного дублета другим, то есть почти полным переходом электронной пары в область соседней связи. Этот механизм реализуется в сопряженных соединениях, передается по π-связи и называется **мезомерным (сопряженным) эффектом**.

2.2.1. Индуктивный эффект

Идея смещения электронной пары в пределах своей связи (σ-связи) впервые предложена Льюисом. Такие сме-

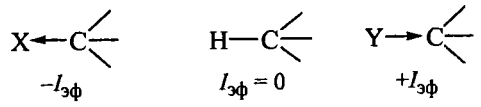
щения из-за разности электроотрицательностей могут распространяться вдоль цепи связанных атомов (одинаковых или разных) по принципу «каната». Графически индуктивный эффект обозначается стрелками (по σ-связи) в направлении смещения электронов. Так, запись $\overset{\delta\delta\delta\oplus}{C}\rightarrow\overset{\delta\delta\oplus}{C}\rightarrow\overset{\delta\oplus}{C}\rightarrow\overset{\delta\ominus}{Cl}$ показывает, что более электроотрицательный атом хлора оттягивает электронную пару связи C→Cl на себя, это смещение вызывает меньшее смещение электронной пары связи C–C в том же направлении и второй связи C–C в еще меньшей степени, но в том же направлении. При этом на каждом атоме углерода образуется уменьшающийся по мере удаления от атома хлора частичный положительный заряд. Такое же смещение электронной пары, вызываемое влиянием другой молекулы через пространство между ними называется, как отмечалось ранее, **эффектом поля**. Далее понятия «индуктивный эффект» и «эффект поля» будут рассматриваться как единое понятие «индуктивный эффект», так как оба механизма сходны по результатам и

Таблица 2-1

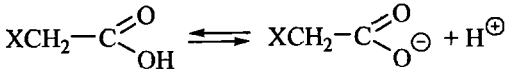
Константы диссоциации карбоновых кислот, 25 °C (вода)

XCH_2COOH		$K_a^{25}(H_2O)\cdot 10^5$	Кислоты	$K_a^{25}(H_2O)\cdot 10^5$
$I_{эф}$	X			
0	H	1,75	CH_3COOH	1,75
$+I_{эф}$	CH_3	1,32	$ClCH_2COOH$	139
$-I_{эф}$	F	260	$Cl_2CHCOOH$	5500
$-I_{эф}$	Cl	139	Cl_3CCOOH	222000
$-I_{эф}$	Br	128	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1,5
$-I_{эф}$	H_3CO	33	$CH_2CH_2CHClCOOH$	106
			$CH_3CHClCH_2COOH$	8,9
			$CH_2ClCH_2CH_2COOH$	3,0

трудно различимы экспериментально. Смещение электронов в органических соединениях обычно рассматривают относительно стандарта, в качестве которого, как правило, выбирают водород, приравнивая к нулю его индуктивный эффект. Тогда направление и величина индуктивного эффекта зависят от электроотрицательности, *знак эффекта совпадает с зарядом, приобретаемым заместителем при сдвиге электронов*. Это можно представить следующим образом:



Влияние индуктивного эффекта на константы диссоциации карбоновых и замещенных карбоновых кислот показано в таблице 2-1.



где $K=\dfrac{[XCH_2COO^{\ominus}]\,[H^{\oplus}]}{XCH_2COOH}$.

Чем сильнее оттягивает заместитель X на себя электронную пару, тем больше оголяется гидроксильный кислород, тем сильнее поляризация связи O–H и, следовательно, тем легче отрыв протона. Данные таблицы 2-1 наглядно подтверждают этот вывод.

Многочисленные экспериментальные данные позволяют сформулировать ряд закономерностей проявления индуктивного эффекта.

1. Величина индуктивного эффекта растет с увеличением заряда заместителя:

$$-NR_2 < -NO_2 < \overset{\oplus}{-NR_3} < \overset{\oplus}{=NR_2} \qquad (-I_{эф}\ \text{растет})$$

$$\overset{\oplus}{-}SR_2 < \overset{\oplus}{-}NR_2 \sim \overset{\oplus}{-}OR_2 \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{} \qquad \overset{\ominus}{-}O < \overset{\ominus}{-}S \xrightarrow[+I_{эф}\ растет]{}$$

2. Чем больше электроотрицательность, тем сильнее отрицательный индуктивный эффект ($-I_{эф}$). В изоэлектронном ряду он растет слева направо, в группах — снизу вверх (табл. 2-1):

$$-CR_3 < -NR_2 < -OR \sim -F \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{} \qquad -I < -Br < -Cl < -F \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{}$$

у заместителей с кратной связью в изоэлектронном ряду — слева направо:

$$=CR_2 < =NR < =O \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{} \qquad \equiv CR < \equiv N \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{}$$

3. У заместителей с кратными связями чем больше кратность, тем сильнее $-I_{эф}$:

$$-NR_2 < =NR < \equiv N \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{} \qquad -CR_3 < =CR_2 < \equiv CR \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{}$$

4. Алкильные группы проявляют положительный индуктивный эффект тем сильнее, чем выше разветвленность:

$$-CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3 \xrightarrow[+I_{эф}\ растет]{}$$

5. С удалением заместителя от реакционного центра его влияние быстро падает (табл. 2-1), на четвертый атом он почти не влияет.

6. Влияние нескольких заместителей суммируется, но не аддитивно (табл. 2-1).

В качестве количественной меры индуктивного эффекта заместителей могут быть использованы индукционные константы заместителей σ^* уравнения Тафта (см. главу XVII).

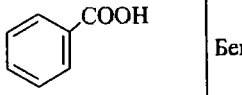
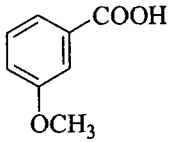
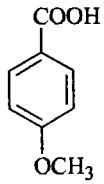
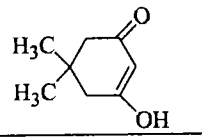
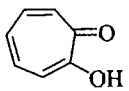
2.2.2. Сопряженные системы, особенности строения

Константы диссоциации некоторых кислот в воде при 25 °С даны в таблице 2-2 [10, с. 83, 925].

Сравнение свойств бензойных кислот показывает, что, несмотря на $-I_{эф}$ метоксигруппы, увеличение кислотности наблюдается только у *мета*-изомера, а у *пара*-изомера, наоборот, кислотность меньше, чем у незамещенной бензойной кислоты.

Таблица 2-2

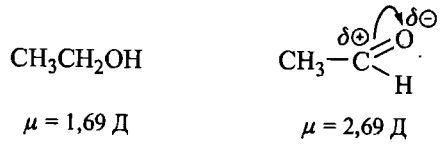
Константы диссоциации кислот, 25 °С (вода)

Кислота	Название	$K_a^{25} \cdot 10^5$
	Бензойная	6,25
	*м*-Метоксибензойная	8,17
	*п*-Метоксибензойная	3,38
CH_3COOH	Уксусная	1,75
	3,3-Диметилдигидрорезорцин	1,40
	Трополон	0,5

Диметилдигидрорезорцин и трополон имеют кислотность, близкую к уксусной кислоте, то есть влияние группы $>C=O$ на –OH передается почти целиком на седьмой атом у трополона.

Эти примеры свидетельствуют о том, что наличие сопряженных двойных связей обусловлено механизмом взаимного влияния, отличающимся от индуктивного, более мощным по силе, передающимся на бóльшие расстояния; этот механизм называется мезомерным.

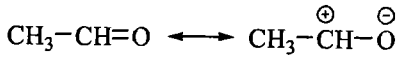
Сравним поляризацию связи C–O в этиловом спирте и в уксусном альдегиде и посмотрим, как это отражается на дипольном моменте:



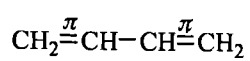
μ = 1,69 Д μ = 2,69 Д

В обоих соединениях основной вклад в дипольный момент вносит связь C–O. Очевиден факт большей поляризации менее прочной π-связи, что графически на классических формулах изображается изогнутой стрелкой с появлением частичных зарядов $\delta\oplus$ и $\delta\ominus$.

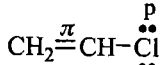
Наконец, строение ацетальдегида может быть передано с помощью предельных (резонансных) структур (теория резонанса, Полинг, Уэланд):



Соединения, в которых имеется чередование простых и двойных (тройных) связей или атомов с неподеленными парами электронов, называют сопряженными соединениями или системами. Различают два типа сопряжений:

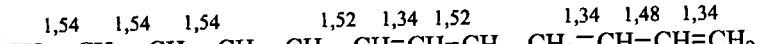


π–π сопряжение



p–π сопряжение

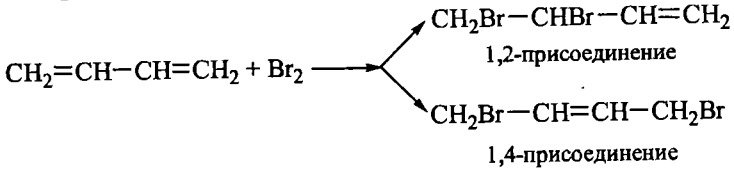
Рассмотрим особенности строения сопряженных соединений на примере простейшего представителя — бутадиена-1,3. Сравним длины связей C–C (в Å) в соединениях:



бутан бутен-2 бутадиен-1,3

Связь C_2–C_3 в бутадиене короче обычной простой, но длиннее теоретически предполагаемой исходя из типа гибридизации (см. табл. 1-6). Классическая теория химической связи Льюиса не может дать объяснения этому факту.

Аномальным является и химическое поведение бутадиена. Например, при бромировании наряду с продуктами 1,2-присоединения образуются и 1,4-продукты, то есть бутадиен реагирует как единое целое, а не комбинация двух изолированных двойных связей.



1,2-присоединение

1,4-присоединение

Первая попытка объяснения строения и свойств бутадиена была предпринята Тиле (1899 г.). Он объяснял это наличием у двойной связи остаточной парциальной валентности, ненасыщенной на концах и насыщенной у C_2 и C_3 атомов, но оставалась непонятной природа таких парциальных валентностей.

Современная квантово-химическая трактовка строения бутадиена в рамках наиболее простого приближенного метода МО Хюккеля (МОХ) следующая. Для молекулы бутадиена постулируется модель «потенциального ящика» (см. раздел 1.4), края которого представлены C_1 и C_4 атомами, а длина равна длине углеродного скелета (рис. 2.1).

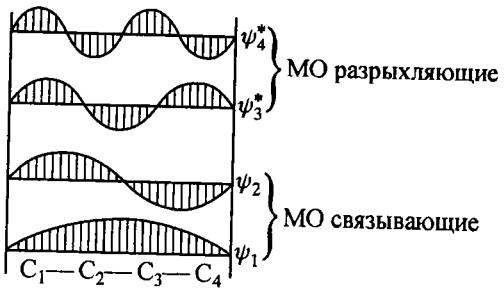


Рис. 2.1. π-Молекулярные орбитали бутадиена

Тогда, если принять отсутствие взаимодействия между σ- и π-электронами, что, конечно, противоестественно, движение π-электронов моделируется стоячими волнами, которых в соответствии с исходными атомными орбиталями будет четыре.

Четыре π-электрона занимают две низшие связывающие МО. Суммарная π-электронная плотность в основном состоянии молекулы бутадиена примет вид, показанный на рис. 2.2, то есть электронная плотность будет наибольшей в области классических двойных связей, но существует определенная вероятность встречи π-электронов и в области C_2–C_3.

Таким образом, в реальной молекуле бутадиена в отличие от классической структуры происходит выравнивание π-электронной плотности по всей цепи сопряжения, делокализация π-электронов.

Схема уровней π-МО бутадиена представлена на рис. 2.3, *а*. Если бы строение бутадиена соответствовало формуле с изолированными π-связями, то четыре π-электрона занимали бы две эквивалентные π-МО, энергии кото-

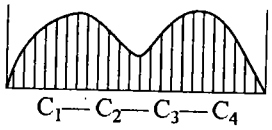


Рис. 2.2. Суммарная π-электронная плотность в бутадиене

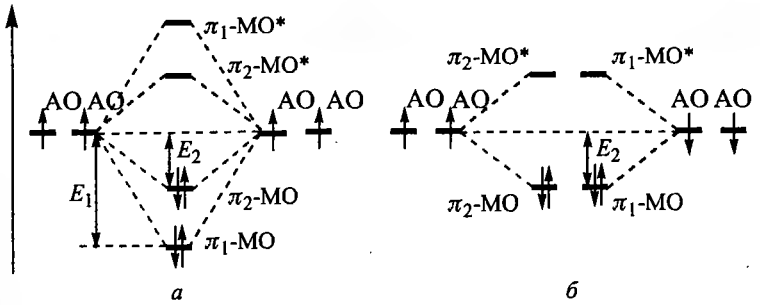


Рис. 2.3. Схема π-МО бутадиена:

а — реальный бутадиен;
б — идеализированный бутадиен с изолированными π-связями

рых соответствуют энергии π_2-МО реального бутадиена (рис. 2.3, *б*), то есть в ψ_2 (рис. 2.1) дополнительная стена потенциального ящика проходила бы по узлу, и мы получили бы две эквивалентные молекулярные орбитали.

Совершенно очевидно, что энергия реальной молекулы бутадиена с делокализованными связями ниже энергии идеализированной, не существующей на самом деле молекулы бутадиена, изображаемой в виде CH_2=CH–CH=CH_2, на величину $(E_2 + E_2) - (E_2 + E_1) = E_{рез}$ (энергия резонанса, делокализации, стабилизации). Для бутадиена $E_{рез}$ = 15 кДж/моль.

Таким образом, в молекуле бутадиена мы имеем согласно методу МОХ две четырехцентровые молекулярные орбитали, занятые каждая двумя электронами, низшая МО без узловой плоскости, вторая — с одной узловой плоскостью. В общем случае в сопряженных системах делокализация будет осуществляться на все центры сопряжения и π-МО может быть сколь угодно многоцентровой.

Возникает проблема: как с помощью классических средств описания (черточка соответствует паре электронов) изобразить реальную структуру бутадиена?

Полинг и Уэланд для описания сопряженных систем предложили теорию резонанса, где структуру таких соединений можно передать с помощью набора предельных (резонансных) структур, которые могут быть нарисованы, но

в действительности реально не существуют, между ними ставят знак ⟷ . Важно помнить при этом, что реальная молекула не соответствует ни одной из предельных структур и они являются лишь средствами описания строения реальной молекулы с помощью принятых средств (черточек). Классический пример Уэланда, по которому мул является средним между лошадью и ослом, не совсем корректен, ведь они реально существуют! Несмотря на громоздкость и опасность методологической ошибки (есть искушение считать предельные структуры реально существующими, а отсюда неопределенность строения), в чисто методическом плане концепция резонанса весьма полезна. Хотя многие считают, что недостатки не компенсируют достоинств и от этой теории следует отказаться.

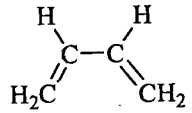
Молекула бутадиена может быть изображена с помощью предельных структур следующим образом:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2$$

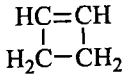
то есть обычная классическая формула является одной из предельных структур, об этом следует всегда помнить и в случае других сопряженных систем. Тем не менее предельные структуры оказываются полезными при рассмотрении реакционной способности и дают некоторое представление о распределении электронной плотности в молекуле.

Полезно знать несколько правил для предельных структур.

1. Взаимное расположение атомов в предельных структурах должно быть одинаковым и соответствовать реальной молекуле. Согласно этому правилу структуры, изображенные ниже, не являются предельными — это структурные изомеры:



бутадиен-1,3



циклобутен

2. Все предельные структуры должны иметь одинаковое (наименьшее) число неспаренных электронов. Структура $\dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$ не является резонансной для бутадиена.

3. Энергия образования соединения всегда ниже, чем рассчитанная для любых предельных структур.

4. Чем больше число предельных структур и ближе их энергии, тем выше энергия резонанса.

5. Чем «стабильнее» предельная структура, тем больше ее вклад в структуру гибрида.

Естественно, представляются более интересными и заманчивыми количественные характеристики реакционной способности.

Квантово-химические расчеты позволяют получать количественные данные по распределению электронной плотности, индексам свободной валентности, порядкам связи, другие характеристики, которые дают возможность легко предсказать реакционную способность и направление реакции в молекуле. Вопрос — в доступности, степени приближения, конкретных задачах, решаемых с их помощью.

Метод МОХ, несмотря на грубые приближения, и сегодня достаточно широко используется в теоретической химии благодаря, во-первых, простоте (конечно, относительной), во-вторых, эффективности при изучении сопряженных и ароматических систем. В квантовой химии важна не максимальная точность расчета, а точность выбора метода приближения, адекватного поставленной задаче.

Не вдаваясь в детали математических преобразований и расчетов по методу МОХ, рассмотрим итоговую молекулярную диаграмму бутадиена. В этой диаграмме индексы свободной валентности являются современным толкованием концепции парциальных валентностей Тиле и мерой реакционной способности молекул в реакциях радикального типа:

0,838	0,391	0,391	0,838	индексы свободной валентности
	0,894	0,447	0,894	порядок π-связи
CH_2	CH	CH	CH_2	
0,0	0,0	0,0	0,0	π-электронная плотность

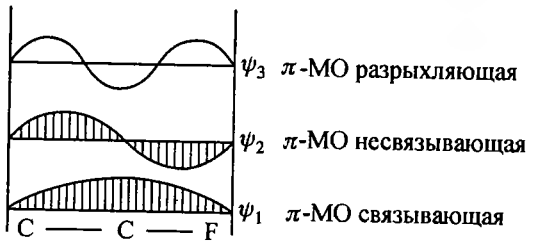
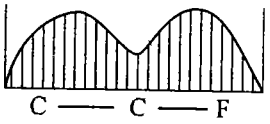


Рис. 2.4. π-МО фтористого винила

Равномерное распределение электронной плотности в основном состоянии соответствует неполярности связи С–С. Частичный π-порядок в области C_2–C_3 соответствует частичной делокализации π-электронов в этой области.

Строение фтористого винила, типичного представителя р-π-сопряженных систем, в приближении метода МОХ будет следующим. Молекулярные орбитали р-π-электронов показаны на рис. 2.4.

Два π-электрона атомов углерода и два р-электрона атома фтора занимают связывающую (СМО) и несвязывающую (НСМО) молекулярные орбитали. Остальные четыре р-электрона атома фтора остаются на молекулярных орбиталях, эквивалентных исходным р-атомным орбиталям. Суммарная р-, π-электронная плотность СМО и НСМО примет вид:



то есть в области С–F появляется π-электронная плотность. Таким образом, строение реальной молекулы фтористого винила можно передать с помощью предельных структур:

$$CH_2{=}CH{-}F \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2{-}CH{=}\overset{\oplus}{F}$$

Схема МО π- и р-электронов фтористого винила по МОХ представлена на рис. 2.5.

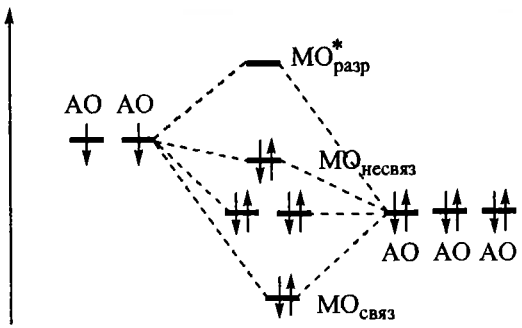


Рис. 2.5. Схема π-МО фтористого винила

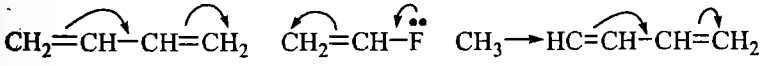
Подведем итоги рассмотрения особенностей строения сопряженных систем.

1. В π-π сопряженных системах происходит делокализация π-электронов и их смещение в область соседней ординарной связи; направление смещения зависит от электроотрицательности атомов и индуктивных эффектов.

2. В р–π сопряженных системах в результате делокализации р-электроны смещаются от атома, которому они принадлежат, в сторону соседней ординарной связи, делая ее частично двоесвязанной.

3. Смещения р- и π-электронов носят более глубокий характер, чем смещения σ-электронов.

В заключение отметим, что в отечественной литературе строение сопряженных систем чаще описывается с помощью изогнутых стрелок, начало которых указывает на то, какие электроны подвергаются смещению, конец — направление смещения. Например:

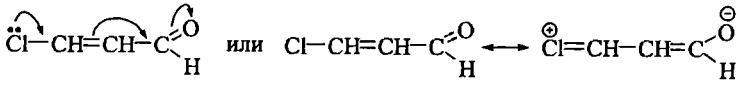


бутадиен-1,3 фтористый винил пентадиен-1,3

2.2.3. Мезомерный эффект

Рассмотрим строение более сложной сопряженной системы, например, 3-хлорпропеналя. Истинное строение это-

го непредельного альдегида можно передать двояким образом:

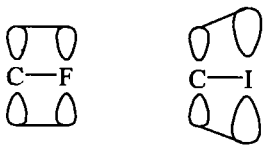


Очевидно, что группы –Cl и оказывают разное по знаку влияние на делокализацию p- и π-электронов в сопряженной системе, то есть обладают разным мезомерным эффектом. По аналогии с индуктивным *знак мезомерного эффекта совпадает с зарядом, который приобретает заместитель при смещении p- и π-электронов.* Направление и глубина смещения, то есть величина, мезомерного эффекта зависят от электроотрицательности заместителя, числа электронов, размера p-орбитали.

Положительным мезомерным эффектом ($+M_{эф}$) обладают группировки, имеющие неподеленные пары электронов, особенно отрицательный заряд. Способность заместителя предоставить свою неподеленную пару электронов в сопряжение тем выше, чем меньше электроотрицательность, поэтому в изоэлектронном ряду она убывает слева направо:

$$\underset{+M_{эф}\text{ убывает}}{-NR_2 > -OR > -F}$$

В ряду галогенов –F, –Cl, –Br, –I следовало бы ожидать, согласно вышесказанному, усиления $+M_{эф}$, однако зависимость на самом деле обратная. Этот феномен объясняют тем, что условия перекрывания 2p-орбитали фтора лучше, чем у 5p-орбитали иода.



Отрицательный мезомерный эффект проявляют заместители, имеющие кратные связи.

Отметим некоторые закономерности, устанавливающие величину и знак мезомерного эффекта.

1. Величина мезомерного эффекта растет с увеличением заряда заместителя:

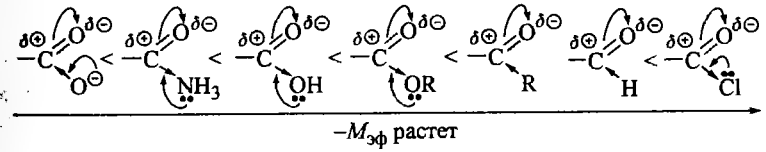
$$\underset{-M_{эф}\text{ растет}}{-HC{=}NR < -HC{=}\overset{\oplus}{N}R_2} \qquad \underset{-M_{эф}\text{ растет}}{-\overset{\ominus}{O} < -\overset{\ominus}{S}H}$$

$$\underset{-M_{эф}\text{ убывает}}{-\overset{\oplus}{N}{\equiv}N > -SO_3H \sim -NO_2 > -CN > {>}C{=}O}$$

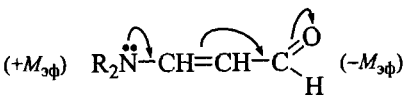
2. $-M_{эф}$ тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющихся в заместителе атомов:

$$\underset{-M_{эф}\text{ растет}}{-C{\equiv}C-R < -C{\equiv}N} \qquad \underset{-M_{эф}\text{ растет}}{-CH{=}CHR < -CH{=}NR < {>}C{=}O}$$

3. $-M_{эф}$ заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (сопряжение):



Эффект сопряжения наибольший, если на концах цепи сопряжения имеются заместители с $-M$, $+M$ эффектами (прямое сопряжение), например:



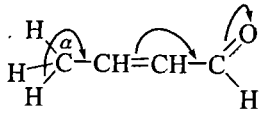
Классификация заместителей может быть произведена, исходя из совместного рассмотрения их индуктивного и

мезомерного эффектов. Оба эффекта могут действовать как в одном, так и в разных направлениях. В группах с кратными связями $-I_{эф}$ и $-M_{эф}$ совпадают по направлению. Такие заместители называют электроноакцепторными. К этой же группе относятся галогены, у которых $-I_{эф}$ превосходит по своей величине $+M_{эф}$. В остальных случаях $+M_{эф}$ превосходит по своей величине $-I_{эф}$, такие группы называют электронодонорными, например:

$-NR_2$, $-NH_2$, $-OH$, $-OR$, $-OCR$ (=O), $-NH-CR$ (=O)

2.2.4. Гиперконъюгация

В 1935 г. Бейкер и Натан ввели понятие **гиперконъюгации** (сверхсопряжения) C_α–H связей в сопряженных системах, то есть σ–π-сопряжения.



кротоновый альдегид

В результате такого сопряжения увеличивается подвижность α-водорода, а алкильная группа является типичной электронодонорной группой. Эффект гиперконъюгации тем сильнее, чем больше α-водородов, то есть в ряду алкильных заместителей донорные свойства обратны наблюдаемому при индуктивном эффекте:

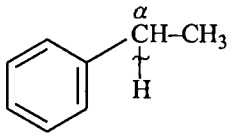
$-CH_3 > -CH_2-CH_3 > -CH(CH_3)-CH_3 > -C(CH_3)_3$

гиперконъюгация растет

Альтернативное объяснение подвижности α-водородов в непредельных соединениях связано с рассмотрением энергии связи C–H:

H_3C-CH_3 $\quad E_{C-H} = 400{,}4$ кДж/моль

$CH_2=CH-\overset{\alpha}{C}H_2-H$ $\quad E_{C_\alpha-H} = 322$ кДж/моль



$E_{C_\alpha-H} = 330$ кДж/моль

Однако остается неясным, почему связь C_α–H менее прочна по сравнению с обычной. Различные аспекты эффекта гиперконъюгации рассмотрены Дж. Дьюаром [20].

2.2.5. Пространственные эффекты

Кроме индуктивного и мезомерного эффектов, заместители оказывают влияние также из-за того, что имеют определенные размеры и расположение в пространстве. Такое влияние тем сильнее, чем ближе заместитель расположен к реакционному центру.

Пространственные эффекты характеризуются в своем проявлении пространственными затруднениями, напряжением, сближением. **Пространственные затруднения** блокируют атакующей частице-реагенту доступ к реакционному центру, например, в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 типа (глава XVI). **Напряжение** проявляется, во-первых, в случаях когда валентный угол в зависимости от геометрии молекулы не соответствует данному типу гибридизации (циклопропан), во-вторых, в препятствии вращению вокруг ординарной связи из-за взаимного отталкивания заместителей (напряжение Питцера в циклоалканах). **Сближение** проявляется часто у нециклических молекул, если промежуточно или в итоге реакции взаимодействие двух реакционных центров приводит к образованию устойчивого цикла. Реакция циклизации, например, облегчается с увеличением вероятности встречи двух реакционных центров (Ружичка, синтез макроциклов, глава XIV), с образованием циклов малого напряжения (циклогексан, кольчато-цепная таутометрия углеводов). Сближение может

Таблица 2-3

Взаимное влияние, эффекты заместителей

Наименование эффекта	Место проявления	Механизм передачи	Типы эффектов	Примеры
Индуктивный	σ-связи	Смещение из-за разности электроотрицательностей в пределах связи	Положительный	Алкильные группы, анионные заместители
			Отрицательный	Заместители с атомами V–VII групп периодической системы, заместители с кратными связями
Мезомерный	π–π и p–π сопряженные системы	Делокализация π- и p-электронов в пределах сопряженной системы	Положительный	Галогены, –OH, –OR, $-NH_2$, $-NR_2$, –NHR и др.
			Отрицательный	Заместители с кратными связями
Пространственный	Молекула в целом	Ван-дер-ваальсовы взаимодействия	Пространственные затруднения	Затруднен доступ к реакционному центру, экранирование объемными заместителями
			Напряжение	Препятствие свободному вращению по ординарной связи, искажение валентных углов
			Сближение	Возможность образования ненапряженных циклов, эффекты соучастия соседних групп

проявляться в эффектах соучастия соседних групп за счет дополнительной стабилизации промежуточных частиц при химических реакциях, например, при образовании неклассических карбокатионов [21].

В таблице 2-3 обобщены сведения об эффектах заместителей, которые ответственны за взаимное влияние атомов в молекулах.

Понимание физической природы и особенностей проявления электронных эффектов заместителей, того, где и каким образом следует их ожидать, очень важно для понимания и прогнозирования свойств органических соединений. Электронные эффекты оказывают влияние на физические свойства, направление и тип химических взаимодействий органических соединений. В дополнении с представлениями квантовой химии (молекулярные орбитали, гибридизация) они являются общепринятым языком органической химии.

Задачи и упражнения

1. Расположите перечисленные ниже группы (R — алкил) в порядке возрастания величины указанного эффекта.

а) $-S_3^{\ominus}$, $-SR$, $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{S}R$, $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\downarrow}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{S}}R$ $(-I_{эф})$

б) $-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{N}COR$, $-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-R$, $-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{N}-CH_2R$, $-\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle \oplus NR_2}{\|}}{C}-R$ $(+M_{эф})$

в) $-CONR_2$, $-\underset{\underset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-NR_2$, $-\underset{\underset{\displaystyle \oplus NR_2}{\|}}{C}-NR_2$ $(-M_{эф})$

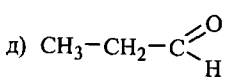
2. В каких случаях имеет место сопряжение? Укажите тип сопряжения.

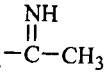
а) $CH_3-CH=CH-CH_2$

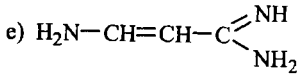
б) $Cl-CH=CH_2$

в) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

г) $CH_2=CH-CH_2-Br$

д) 

ж) 

е) 

з) Br–CH_2–CH_2–Br

3. Дайте схему π-МО.

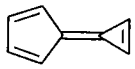
а) CH_2=CH–CH_2–CH=CH_2

б) CH_2=CH–OCH_3

в) $C_5H_5^{\oplus}$ (циклопентадиенил-катион)

г) $C_5H_5^{\ominus}$ (циклопентадиенил-анион)

4. Почему калицен обладает аномально большим дипольным моментом (5,6 Д)?



5. Напишите предельные (резонансные) структуры для следующих соединений:

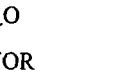
а)

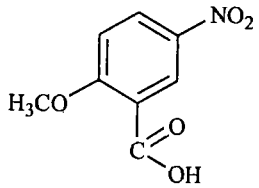
б) CH_2=CH–$COO^{\ominus}$

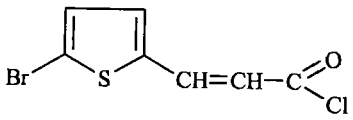
в) CH_2=CH–$CH_2^{\oplus}$

г)

д)

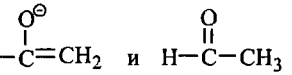
е) 

ж) 

з) 

6. Какие из структур в приведенных парах не являются предельными для одного и того же соединения?

а) H–C≡$O^{\oplus}$ и H–$\overset{\oplus}{C}$=O

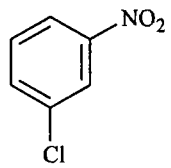
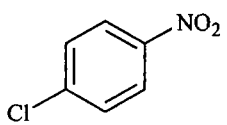
б) 

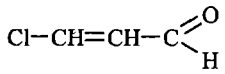
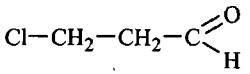
в) CH_3–N=C=S и CH_3–S–C≡N

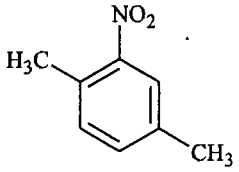
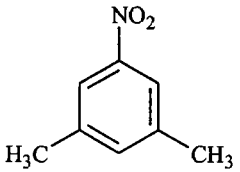
г) CH_2=CH–CH=CH–CH_3 и $\overset{\ominus}{C}H_2$–CH=CH–$\overset{\oplus}{C}$H–CH_3

д) CH_3–O–N=O и CH_3–NO_2

7. Укажите, какое соединение из приведенных пар имеет больший дипольный момент:

а)  и 

б)  и 

в)  и 

III. Изомерия

Как отмечалось ранее, замечательным достижением теории химического строения А. М. Бутлерова явилось предсказание явления изомерии, которое чрезвычайно характерно для органических соединений и оказывает существенное влияние на их физические и химические свойства. **Изомеры — вещества, имеющие одну и ту же брутто-формулу, но отличающиеся между собой строением и свойствами.** Известны два основных класса — структурные и пространственные изомеры, которые, в свою очередь, могут подразделяться на различные типы (табл. 3-1).

Изомеры по своему поведению в нормальных условиях относятся к статическому или к динамическому ряду. Первые в «нормальных» условиях устойчивы, могут быть выделены и существуют в индивидуальном виде, что обусловлено значительным энергетическим барьером между ними. Взаимопереход связан с разрывом ковалентной связи, прочность которой значительно превосходит возможность «теплового» движения атомов в молекуле.

Вторые находятся в «нормальных» условиях в динамическом равновесии, скорость взаимоперехода изомеров такова, что их невозможно выделить в индивидуальном виде. Энергетические барьеры между динамическими изомерами столь малы, что легко преодолеваются тепловым движением атомов в молекуле.

Таблица 3-1

Типы изомерии

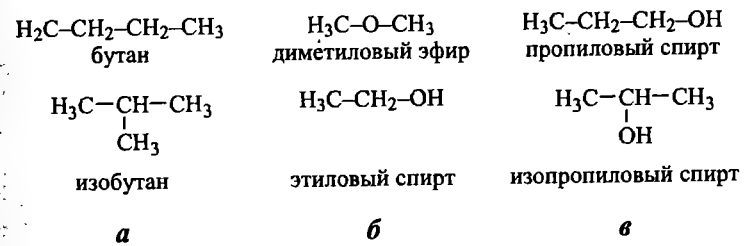
Отношение к взаимопереходу в нормальных условиях	Изомерия структурная	Изомерия пространственная
Статическая (устойчивы)	Скелета, топологическая	Геометрическая (*цис-, транс-*)
	Функциональной группы*	Оптическая
	Положения функциональной группы	
Динамическая (в равновесии)	Таутомерия	Конформационная

* Функциональная группа — структурный фрагмент в молекуле, определяющий химические свойства данного класса соединений.

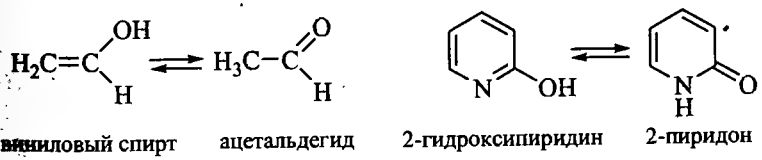
3.1. Структурная изомерия

Соединения в парах *а*, *б*, *в*, *г*, *д* являются **структурными изомерами**, то есть отличаются друг от друга химическим строением — последовательностью связей атомов в молекулах.

Первые три отличаются, соответственно, скелетом, функциональной группой, положением функциональной группы:



а *б* *в*



виниловый спирт ацетальдегид 2-гидроксипиридин 2-пиридон

г *д*

Вариантом структурных изомеров, отличающихся скелетом, являются топологические изомеры, о которых уже говорилось ранее. Они могут отличаться размерами, количеством колец в катенанах, колец и гантелей в ротаксанах, элементов узлов и относятся к статическому ряду. Пары *г*, *д* являются таутомерами и относятся к динамическому ряду.

Таутометрия — достаточно распространенное явление в органической химии. Она возможна при переносе подвижного водорода (карбонильные соединения, амины, амиды и др.), внутримолекулярных взаимодействиях (углеводы и др.), валентных превращениях и т. д.

Структурные изомеры отличаются друг от друга химическими и физическими свойствами и могут быть разделены на этой основе обычными методами.

3.2. Пространственная изомерия

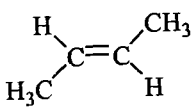
Изомеры, отличающиеся друг от друга пространственным расположением атомов в молекуле, называются пространственными.

Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул и его влияние на физические и химические свойства, называется **стереохимией**.

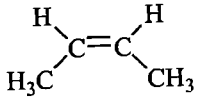
Известны три типа пространственных изомеров, два из которых устойчивы в «нормальных» условиях — геометрические и оптические.

3.2.1. Геометрическая (*цис-*, *транс-*) изомерия

Геометрическая изомерия характерна для соединений, имеющих двойную связь. В таких соединениях, как отмечалось ранее, невозможно свободное вращение вокруг двойной связи в «нормальных» условиях, для этого необходим разрыв π-связи. Изомер, у которого заместители находятся по обе стороны от плоскости двойной связи, называется *транс*-изомером, если по одну сторону — *цис-*. *Цис-* и *транс*-изомеры отличаются по химическим и физическим свойствам и легко разделяются обычными методами.



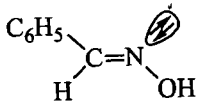
транс-бутен-2
т. кип. 0,96 °С



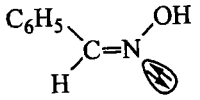
цис-бутен-2
т. кип. 3,73 °С

Обычно *транс*-изомеры более стабильны по сравнению с *цис*-изомерами, хотя известны и обратные случаи.

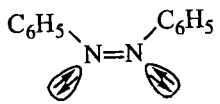
Геометрическая изомерия наблюдается и в случае двойных связей C=N и N=N. Однако у таких связей изомеризация, то есть взаимопревращение изомеров, происходит значительно легче, чем у двойной связи C=C, поскольку такая изомеризация может осуществляться путем инверсии электронной пары, а не вращения вокруг двойной связи. Примерами таких изомеров могут служить *цис-* (ранее *син-*), *транс-* (ранее *анти-*) оксимы, азобензолы:



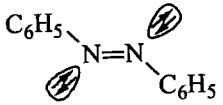
цис(син)-оксим
бензальдегида
т. пл. 128 °С



транс(анти)-оксим
бензальдегида
т. пл. 34 °С



цис-азобензол
т. пл. 70 °С



транс-азобензол
т. пл. 128 °С

Обычный азобензол является *транс*-изомером, так как не имеет дипольного момента, но при интенсивном освещении он превращается в более растворимый и более интенсивно окрашенный изомер с дипольным моментом.

3.2.2. Оптическая изомерия

В 1815 г. французский физик Ж.-Б. Био открыл явление оптической активности — способности жидкостей вра-

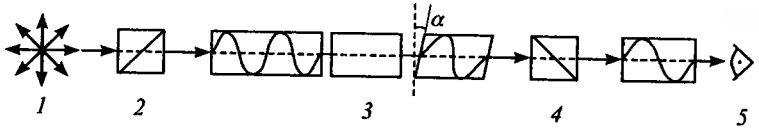


Рис. 3.1. Схема устройства поляриметра:

1 — источник монохроматического света, *2* — поляризатор, *3* — исследуемый раствор в поляриметрической трубке, *4* — анализатор, *5* — наблюдатель

щать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Обычный свет является совокупностью электромагнитных колебаний с различными длинами волн, колеблющихся во множестве плоскостей, которые перпендикулярны направлению распространения светового луча.

Монохроматический свет, испускаемый, например, натриевой лампой, подобен обычному, но характеризуется одной длиной волны. Если свет пропустить через призму Николя из исландского шпата или кварца, то при выходе он становится поляризованным — электромагнитные колебания происходят в одной плоскости, которая называется плоскостью поляризации. Оптическую активность измеряют приборами, которые называются поляриметрами (рис. 3.1).

Монохроматический свет, пройдя через поляризатор *2* (призма Николя из исландского шпата), становится поляризованным. Если в поляриметрическую трубку *3* поместить раствор с оптически активным веществом, то поляризованный свет, пройдя через него, приобретает плоскость поляризации, смещенную на угол α.

Такое смещение наблюдатель будет фиксировать по эффекту полного гашения света поворотом анализатора *4* (призмы Николя расположены таким образом, что плоскости их поляризации повернуты друг к другу на 90 градусов). Измеряют обычно удельное вращение:

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}, \qquad (40)$$

где: $[\alpha]$ — удельное вращение,
α — угол вращения,

l — длина слоя жидкости в дм,
c — число граммов оптически активного вещества в 100 мл раствора,
λ — длина волны монохроматического света в м,
t — температура в °С.

Возникает вопрос: какие вещества могут обладать оптической активностью?

В 1848 г. Луи Пастер, отделив пинцетом друг от друга кристаллы двух зеркальных форм оптически неактивной натрий-аммониевой соли виноградной кислоты, получил из неактивной смеси оптически активные вещества. Оба изомера смещали плоскость поляризации поляризованного света на один и тот же угол, но в разные стороны: один — по часовой стрелке (правовращающий, условно (+)), другой — против часовой стрелки (левовращающий, условно (–)). Так впервые были получены право- и левовращающие винные кислоты из неактивной виноградной кислоты. Эти изомеры были названы оптическими антиподами, или оптическими изомерами.

3.2.2.1. Термины, используемые при рассмотрении оптической изомерии

Оптические изомеры — пространственные изомеры, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, одинаковое химическое строение, идентичные по всем физическим и химическим свойствам, но отличающиеся способностью вращения плоскополяризованного света, способностью образовывать при кристаллизации кристаллы, являющиеся зеркальными отражениями друг друга.

Оптическая изомерия является важным свойством органических соединений, которое оказывает существенное влияние на их свойства. Например, такие важные природные соединения, как углеводы, белки, оптически активны.

Пастер сформулировал причину возникновения оптической активности следующим образом: «...расположены ли атомы винной кислоты подобно резьбе правого винта, находятся ли они по углам неправильного тетраэдра или

образуют какую-либо другую асимметрическую группировку, мы не можем ответить на этот вопрос. Но вне всякого сомнения, что атомы в молекуле винной кислоты обладают несимметричным расположением по типу предмета и его зеркального изображения, не способных к взаимному совмещению...» [22]. Гениальная догадка Пастера, высказанная еще до теории химического строения А. М. Бутлерова, была подтверждена и развита стереохимической теорией Вант-Гоффа и Ле Беля в 1874 г., работами современных исследователей.

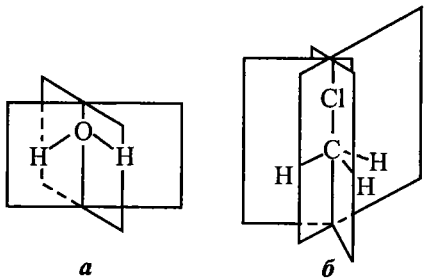
Оптическая изомерия в химии является частным случаем проявления общего свойства природы — симметрии. Правая и левая руки, перчатки для правой и левой руки, правая и левая половины листа, тела и др. характерны тем, что пары — объект и его зеркальное отражение — не совместимы друг с другом.

Рассмотрим некоторые необходимые термины.

Конфигурация — расположение атомов или групп атомов заместителей в пространстве без учета ориентации заместителей, связанной с поворотом вокруг ординарной связи.

Плоскость симметрии — плоскость, которая рассекает объекты таким образом, что обе части относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (они могут быть совместимыми и несовместимыми друг с другом).

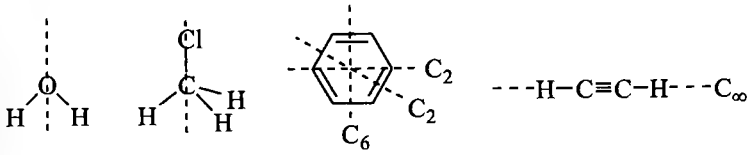
В зависимости от строения молекулы ей может соответствовать одна или несколько плоскостей симметрии.



а *б*

Вода (*а*) имеет две плоскости симметрии, хлористый метил (*б*) — три. Все плоские молекулы имеют по крайней мере одну плоскость симметрии, линейные — бесконечное множество.

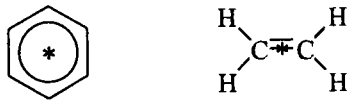
Ось симметрии — линия, вращение молекулы вокруг которой на угол $2\pi/n = 360°/n$ приводит к структуре, идентичной исходной, называют осью симметрии n-го порядка C_n. Естественно, условию $n = 1$, то есть когда угол вращения равен 360°, удовлетворяют любые молекулы:



а *б* *в* *г*

Молекула воды (*а*) имеет ось симметрии второго порядка C_2, хлорметана (*б*) — третьего порядка C_3, бензола (*в*) — шестого порядка C_6 и второго порядка C_2, ацетилена (*г*) — бесконечного порядка C_∞. Ось симметрии самого высокого порядка называют главной, или осью сравнения.

Центр симметрии. Точка в центре молекулы, относительно которой каждому атому в молекуле соответствует эквивалентный атом по линии, проходящей через эти атомы и центр молекулы, называется центром симметрии. Бензол (*а*) и этилен (*б*) — примеры молекул с центрами симметрии:



а *б*

Хиральность — способность соединений существовать в виде пары несовместимых между собой зеркальных изображений. Если молекула не имеет ни центра, ни плос-

кости симметрии, то она хиральна, если имеет, то она ахиральна, не имеет энантиомеров.

Хиральный центр — обычно атом с четырьмя различными заместителями (асимметрический).

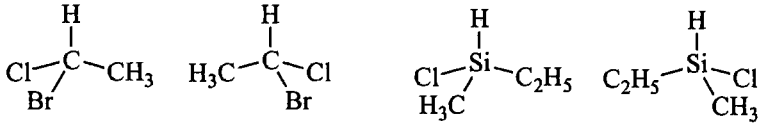
Энантиомеры — любые пары объекта и его изображения, несовместимые друг с другом. Соединение называется хиральным, если оно существует в виде пары энантиомеров, таким образом, хиральность — необходимое и достаточное условие для существования энантиомеров.

Рацемат, рацемическая форма — эквимолекулярная смесь энантиомеров, не обладающая оптической активностью вследствие внутренней взаимной компенсации, обозначается (±).

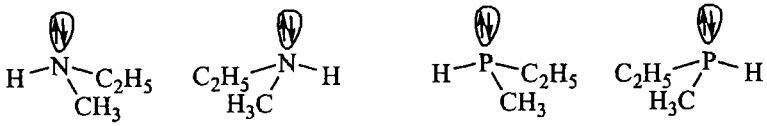
Диастереомеры — стерео(пространственные)изомеры, не являющиеся энантиомерами, то есть зеркальными изображениями друг друга, отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.

3.2.2.2. Структуры, способные существовать в виде энантиомеров

Первый случай. Молекула имеет sp^3-гибридизованный атом с четырьмя разными атомами или группами атомов. Такой центральный атом называют хиральным или асимметрическим.



а *б*

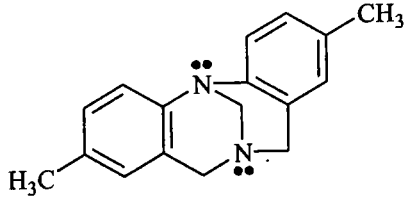


в *г*

В парах *а*, *б*, *в*, *г* хиральные атомы — соответственно, углерод, кремний, азот, фосфор, причем два последних в

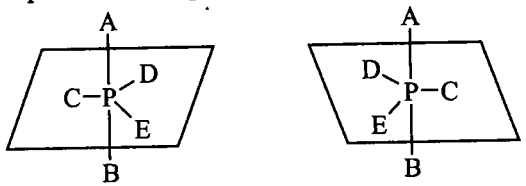
качестве четвертого заместителя имеют неподеленные пары электронов.

Теоретически возможные пары *в* и *г* на самом деле не существуют, так как пирамидальная структура азота и фосфора очень легко претерпевает инверсию — переход одной конфигурации в другую. Однако, если затруднить инверсию, то энантиомеры возможны, например, в «основании Трегера»:

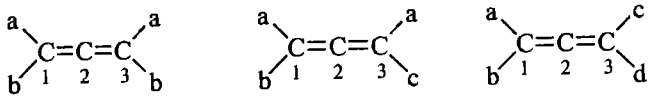


Таким образом, оптическая активность возможна лишь тогда, когда соединение хирально и конфигурационно устойчиво.

В отличие от соединений трехвалентного фосфора соединения пятивалентного фосфора, содержащие фосфор в sp^3d-гибридизованном состоянии (тригональная бипирамида), дают устойчивые энантиомеры, например, пентазамещенные производные фосфора:

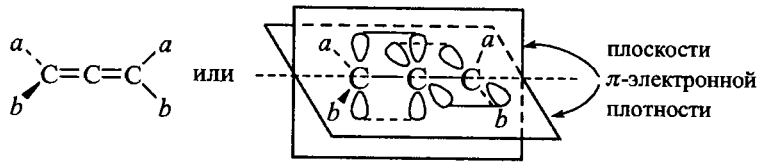


Второй случай. Еще в 1875 году Вант-Гофф предсказал возможность существования энантиомерных форм несимметрично замещенных алленов типа 1, 2, 3:

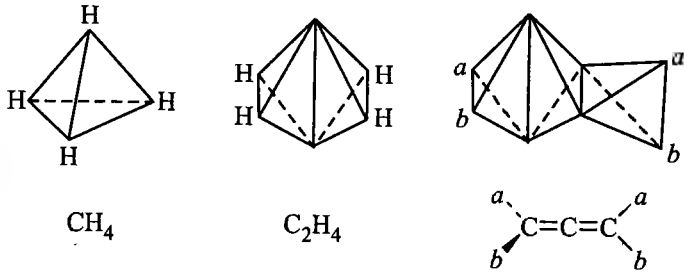


тип 1 тип 2 тип 3

Такая возможность следовала из стереохимической модели строения алленов, согласно которой заместители *a*, *b* у атомов C_1 и C_3 располагаются во взаимно перпендикулярных (ортогональных) плоскостях.

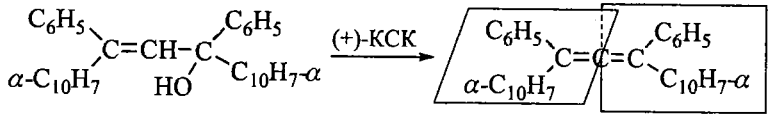


Если по Вант-Гоффу модели CH_4 и $CH_2{=}CH_2$ представить, соответственно, в виде тетраэдра и двух тетраэдров, связанных ребром, то аллен типа 1 примет вид косоугольного тетраэдра, способного существовать в виде двух энантиомеров, являющихся зеркальными отражениями друг друга:



CH_4 C_2H_4

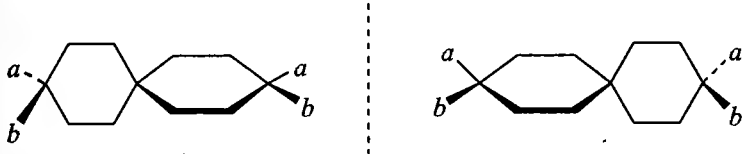
Впервые оптически активные аллены получили в 1936 г. Мильс и Мейтленд. Дегидратация 1,3-дифенил-1,3-ди(α-нафтил)пропен-2-ола-1 в присутствии (+)- или (–)-камфор-10-сульфокислоты (КСК) дает (+)- и (–)-1,3-дифенил-1,3-ди(α-нафтил)аллены соответственно.



1,3-дифенил-1,3-ди(α-нафтил)-пропен-2-ол-1

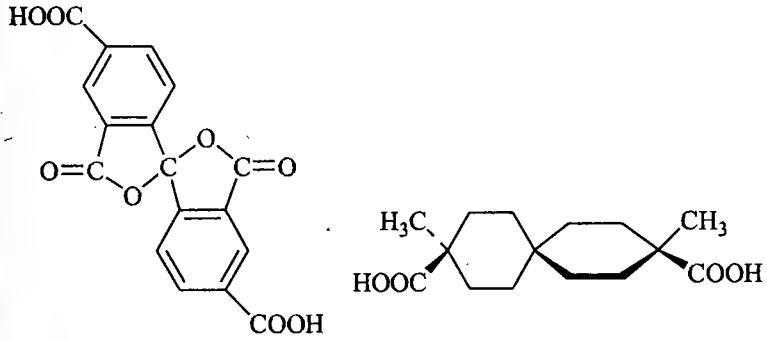
(+)-1,3-дифенил-1,3-ди(α-нафтил)аллен

Третий случай. Вант-Гофф предсказал существование энантиомерных форм и для спиранов — бициклических соединений с атомом углерода, принадлежащим обоим циклам одновременно. Если принять упрощенно циклогексановые кольца плоскими, то возможна ситуация, аналогичная алленам типа 1, 2, 3, если присутствуют заместители, создающие ассиметрию, например:



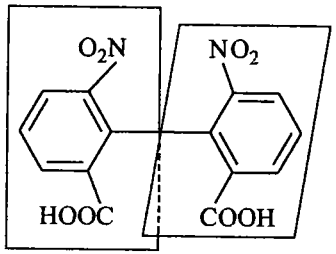
тип 1

Первый оптически активный спиран А описан в 1920 г. Мильсом и Нодером, а в 1928 г. Безекен получил спиран Б.

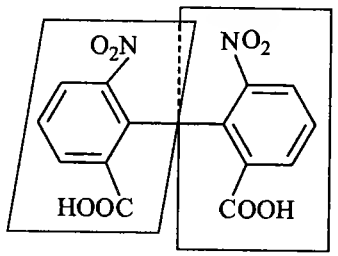


спиран А спиран Б

Четвертый случай. Оптическая изомерия возможна и у бифенилов с четырьмя объемными заместителями в *орто*-положениях. В таких случаях свободное вращение вокруг ординарной связи затруднено из-за пространственных препятствий при вращении, и удается выделить два энантиомера, если в *о,о*-положениях расположены разные заместители (по два разных в кольце или все четыре разные). Примером таких энантиомеров могут служить 6,6'-динитродифеновые кислоты.



(+)-6,6'-динитродифеновая кислота



(−)-6,6'-динитродифеновая кислота

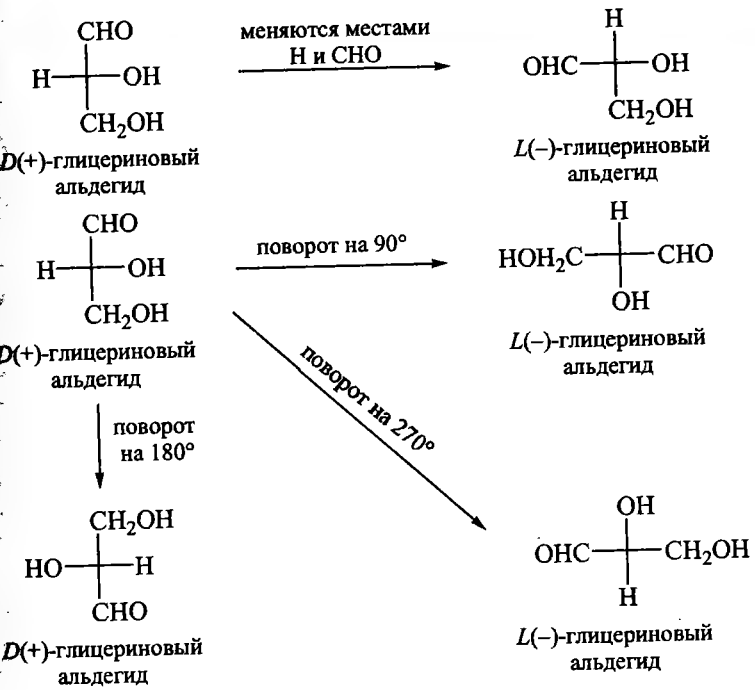
Оптическая изомерия, связанная с затрудненным свободным вращением (атропоизомерия), возможна и для бинафталинов, бифенантренов и т. д. Атропоизомерия может рассматриваться как предельный случай конформационной изомерии (см. далее), но резкого перехода между ними нет. Если при комнатной температуре энергетический барьер взаимоперехода атропомеров составляет 67–84 кДж/моль и позволяет выделить их, то при повышенных температурах взаимопереход ускоряется и их выделение становится невозможным, как и конформационных изомеров (см. далее).

Более подробно вопросы стереохимии соединений углерода см. в [22–24].

3.2.2.3. Способы изображения трехмерных объектов

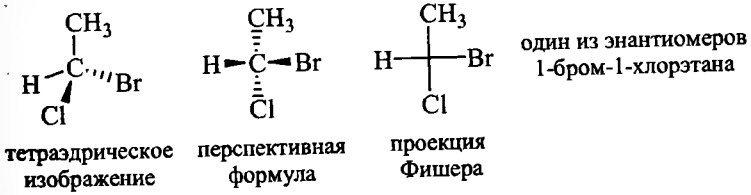
Проекции Фишера. Хиральный центр рисуют с четырьмя связями, расположенными под прямым углом друг к другу. Вертикальные линии изображают заместителей, находящихся за плоскостью листа бумаги, горизонтальные — над плоскостью, центральный атом находится в плоскости листа. Атом углерода в качестве центрального обычно не изображается, другие атомы изображаются. Хиральный (асимметрический) атом часто помечают звездочкой *.

Если в проекции Фишера поменять местами соседние группы, то получают зеркальное изображение исходного соединения. Поворот всей молекулы на 90° и 270° дает одинаковый результат. Поворот всей молекулы на 180° и 360° приводит к первоначальному соединению:



Перспективные формулы — модификация проекций Фишера, в которой горизонтальные линии рисуются жирными клиньями, вертикальные — штриховыми клиньями.

Тетраэдрическое изображение — перспективные формулы в тетраэдрическом виде.

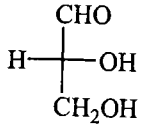


3.2.2.4. Относительная и абсолютная конфигурация

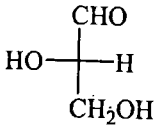
Поляриметр позволяет определить только знак вращения, но не указывает, какой конкретно энантиомер имеет

такое вращение. Для этого необходимо определить абсолютную конфигурацию, то есть истинное расположение заместителей в пространстве относительно хирального центра. В настоящее время используют *D* – *L* номенклатуру (в основном для углеводов и аминокислот) и *R* – *S* номенклатуру Кана – Ингольда – Прелога, которая носит универсальный характер.

В качестве стандарта при использовании *D* – *L* номенклатуры Э. Фишер предложил *D*(+)-глюкозу, а М. Розанов в 1906 г. — *D*(+)-глицериновый альдегид, которому условно приписали расположение заместителей:



D(+)-глицериновый альдегид



L(–)-глицериновый альдегид

В 1951 г. Бийо установил, что конфигурация *D*-глицеринового альдегида именно такая. Абсолютную конфигурацию других соединений определяют относительно этого стандарта (см. главу XXIII).

Абсолютные конфигурации оптических изомеров относятся к двум рядам *D* и *L* как производные эталонов, то есть *D*- и *L*-глицериновых альдегидов. Знак вращения и принадлежность к *D*- и *L*-ряду (или *R*- и *S*-ряду) не совпадают, знак определяется в каждом случае экспериментально. Если два или несколько соединений имеют три заместителя, одинаково ориентированных вокруг четвертого, то говорят, что такие соединения имеют одинаковую **относительную конфигурацию** (например, эпимеры в углеводах, см. главу XXIII).

Определение абсолютной конфигурации соединения его синтезом из оптически активного соединения с заведомо известной абсолютной конфигурацией — обычно длительный и трудоемкий процесс. Наиболее приемлемым из известных методов выражения абсолютных конфигураций

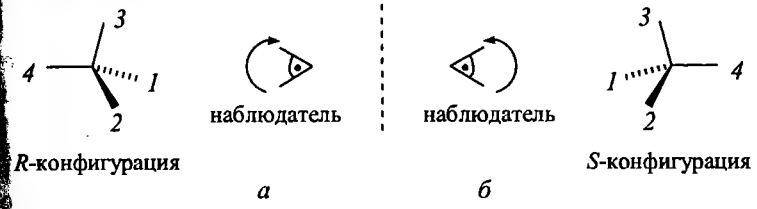


Рис. 3.2. Определение абсолютной конфигурации хирального центра *1* > *2* > *3* > *4*, где заместитель *4* — самый младший

является метод Кана – Ингольда – Прелога. В соответствии с номенклатурой Кана – Ингольда – Прелога, называемой *R* – *S*-системой, четыре заместителя хирального центра располагают в порядке старшинства, определяемого правилами (см. ниже), и абсолютная конфигурация хирального центра определяется согласно рис. 3.2.

Если наблюдатель располагается по линии, связывающей младший заместитель (4) с хиральным центром с противоположной этому заместителю стороны и при движении по *часовой стрелке* видит последовательность 1 → 2 → 3 (рис. 3.2, *а*), то конфигурация хирального центра *обозначается R* (от латинского *rectus* — правый), *против часовой стрелки* (рис. 3.2, *б*) — *символом S* (от латинского *sinister* — левый). Рацемическая форма обозначается символом *R,S*. Например, энантиомер (*R*)-1-бром-1-хлорэтан, рацемическая форма — (*R,S*)-1-бром-1-хлорэтан.

Правила старшинства в системе Кана – Ингольда – Прелога:

1. Атом или атом заместителя, непосредственно связанный с хиральным центром, с бóльшим атомным номером является старшим относительно атома с меньшим атомным номером.

2. Большее массовое число имеет преимущество перед меньшим, в том числе и для изотопов.

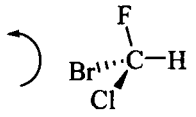
3. Неподеленные пары электронов имеют самый низкий порядок, в том числе и по сравнению с водородом.

4. Если с хиральным центром связаны два идентичных атома, то старшим считается тот, который связан с атомом

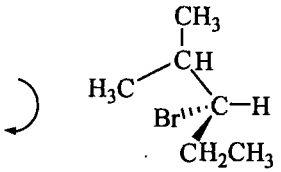
с большим атомным номером; процедура может повторяться.

5. Если атом двоесвязан, то по старшинству он приравнивается к атому, связанному с двумя эквивалентными группами. Так, группа $>C{=}O$ рассматривается как $>C(O)-O(C)$, где (O) и (C) — атомы, идентичные находящимся на конце двойной связи.

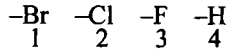
Примеры определения абсолютной конфигурации:



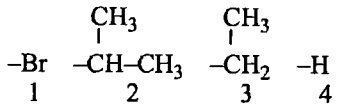
(*S*)-бромхлорфторметан



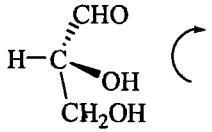
(*R*)-бромэтилизопропилметан



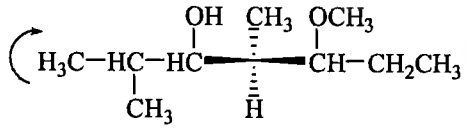
а



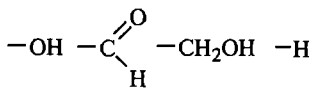
б



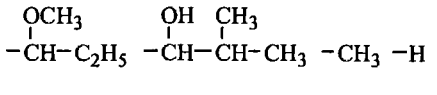
(*S*)-глицериновый альдегид



(*R*)-5-метокси-2,4-диметил-3-гептанол



в



г

В случае *б* атом углерода в изопропильной группе связан с двумя углеродами по сравнению с одним в этильной группе.

В случае *в* углерод альдегидной группы двоесвязан с кислородом.

В случае *г* кислород метоксиалкильного заместителя связан с двумя углеродами.

Таким образом, можно расположить атомы и заместители, содержащие атом, который непосредственно связан с хиральным центром, в порядке уменьшения старшинства следующим образом:

$$-CH_2Cl > -CH_2OH > -CH_2CH_3$$

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$$

$$-CH(CH_3)-CH_2CH_3 > -HC{=}CH_2 > -H_2C-CH_3$$

$$-CH(OCH_3)-CH_2CH_3 > -CH(OH)-CH(CH_3)_2$$

$$-COOCH_3 > -COOH > -CONH_2 > -COCH_3 > -CHO$$

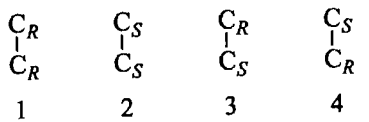
$$-C{\equiv}N > -C_6H_5 > -C{\equiv}CH > -HC{=}CH_2$$

Подробно о системе Кана – Ингольда – Прелога см. [25].

Практика перехода от *D* – *L* номенклатуры к *R* – *S* рассмотрена в следующем разделе.

3.2.2.5. Соединения с несколькими хиральными центрами

В соединении C_{abc}–C_{abc} имеются два хиральных центра (асимметрических атома) (C), поэтому возможны следующие четыре структуры, где *R* или *S* — абсолютные конфигурации хиральных центров C:

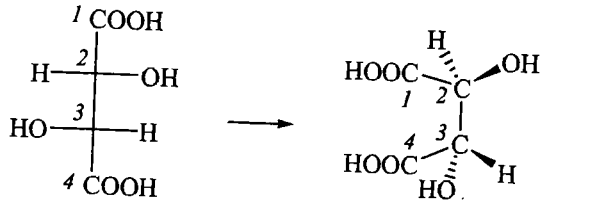


1 2 3 4

Соединения 1 и 2 являются энантиомерами, то есть несовместимыми зеркальными изображениями.

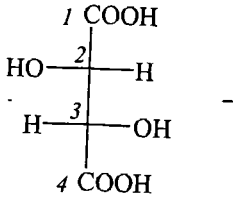
Структуры 3 и 4 идентичны, а пары соединений 1 и 3, 2 и 3 являются диастереомерами по отношению друг к другу. Примерами таких соединений служат винные кислоты, свойства которых хорошо иллюстрируют разницу в свойствах энантиомеров и диастереомеров (табл. 3-2).

В *R*–*S* номенклатуре винные кислоты описываются следующим образом:

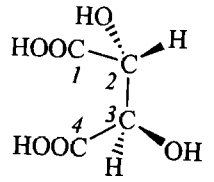


D(+)-винная кислота

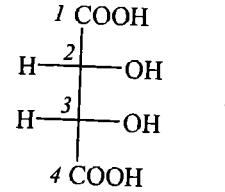
(2*R*,3*R*)(+)-винная кислота



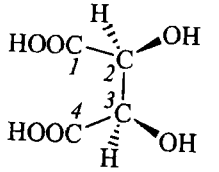
L(−)-винная кислота



(2*S*,3*S*)(−)-винная кислота



мезо-винная кислота



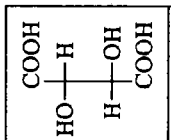
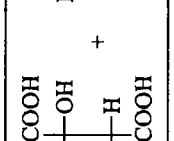
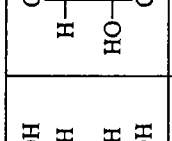
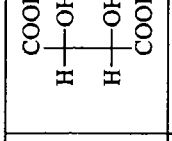
(2*R*,3*S*)-винная кислота

В тетраэдрических изображениях винных кислот атомы углерода располагаются в одной плоскости.

Отличительным признаком *мезо*-винной кислоты (*мезо*-форм в общем виде) является наличие в одной молекуле

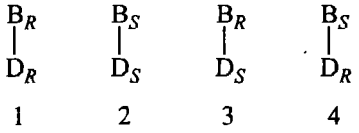
Таблица 3-2

Винные кислоты

Формула				
Название	*D*(+)-винная	*L*(−)-винная	*мезо*-винная	виноградная (рацемическая)
Т. пл., °C	170	170	140	206
$[\alpha]_D^{25}$ (20% раствор)	+12°	−12°	±0°	±0°
Растворимость, г/100 г H_2O	139	139	125	20,6
$K_1 \cdot 10^3$	1,17	1,17	0,77	1,10
$K_2 \cdot 10^5$	5,9	5,9	1,6	5,8

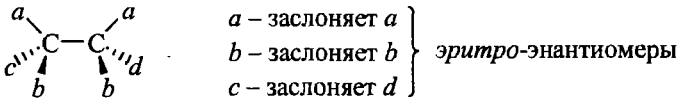
двух противоположных энантиомерных фрагментов, взаимно компенсирующих оптическое вращение (2*R* и 3*S* хиральные центры в *мезо*-винной кислоте). Так как *оптические изомеры* с одним хиральным центром *конфигурационно устойчивы*, то есть *D*- (или *R*-) изомеры не превращаются в *L*- (или *S*-) изомеры, аналогично *мезо*-форма конфигурационно устойчива и не должна превращаться ни в *D*- (*R*-), ни в *L*- (*S*-) форму (для одного из хиральных центров второй хиральный центр входит в состав одного из его заместителей!).

Теперь расмотрим более сложный случай — соединения типа C_{abc}–C_{abd}, для которых тоже возможны четыре структуры, где B = C_{abc} и D = C_{abd}:

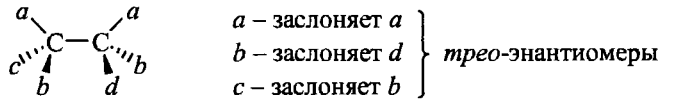


В данном случае пары 1 и 2, 3 и 4 являются энантиомерами, то есть несовместимыми зеркальными изображениями, а пары 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4 — диастереомерами, то есть не являются зеркальными изображениями.

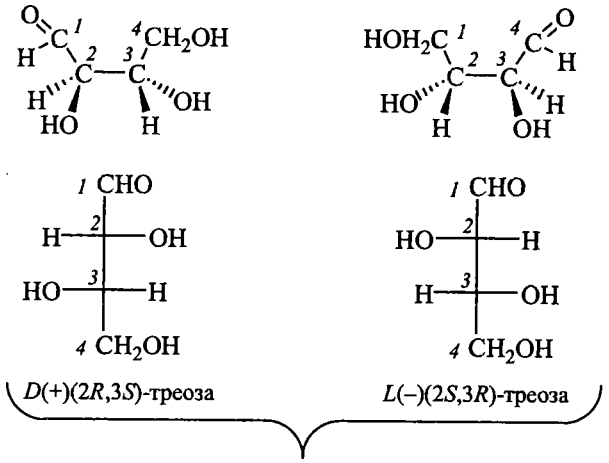
В энантиомерных парах 1 и 2, 3 и 4 возможны два случая: все идентичные группы (a, b) заслоняют друг друга — это *эритро*-формы:



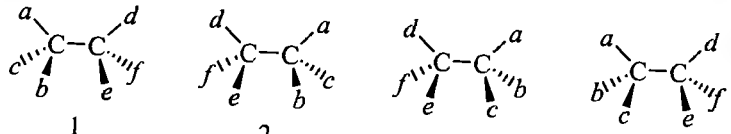
или заслонена максимум одна пара идентичных заместителей (*a* и *a*) — это *трео*-формы:



Примеры *эритро*- и *трео*-форм:



Соединения типа C_{abc}–C_{def} существуют в виде двух пар зеркальных изображений, то есть каждый хиральный центр как бы независим от другого, другой хиральный центр входит в состав одного из заместителей первого.



1 2 3 4

Соединения 1 и 2, 3 и 4 являются энантиомерами, а пары 1 и 3, 2 и 3, 1 и 4, 2 и 4 — парами диастереомеров.

С увеличением числа хиральных центров число стереоизомеров растет. Для молекул с n числом неодинаковых хиральных центров число возможных стереоизомеров составляет

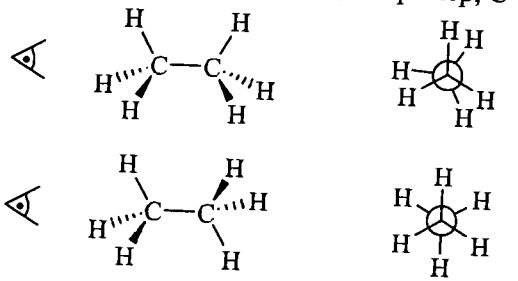
$$N = 2^n, \qquad (41)$$

где: N — общее число возможных стереоизомеров,
n — число хиральных центров.

3.2.3. Конформационная изомерия

К динамическому ряду пространственных изомеров относятся конформационные изомеры, или конформации. Появление конформаций связано с тем, что хотя вокруг ординарной связи должно быть свободное вращение, однако вследствие взаимного отталкивания атомов и групп атомов существует некоторый энергетический барьер, который необходимо преодолеть для осуществления такого свободного вращения. Энергетический профиль вращения вокруг связи С–С этана и проекции Ньюмена конформаций последнего представлены на рис. 3.3.

Проекции Ньюмена получают, рассматривая соединение вдоль ординарной связи, например, С–С связи этана:



заслоненная конформация

заторможенная конформация

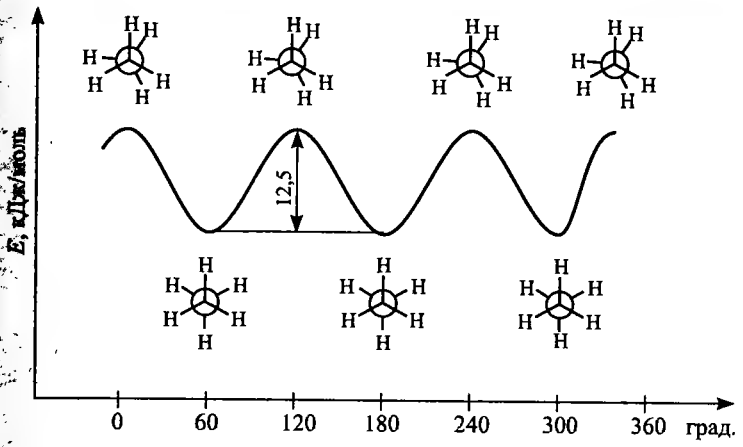


Рис. 3.3. Энергетический профиль вращения вокруг связи С–С этана

Энергетический барьер между заслоненной и заторможенной конформациями (барьер вращения) этана равен 12,5 кДж/моль (для предотвращения вращения требуется энергетический барьер порядка 84–130 кДж/моль), то есть теплового движения молекул при комнатной температуре с избытком хватает для преодоления этого барьера. По этой причине пространственные изомеры этана находятся в динамическом равновесии и их невозможно выделить в индивидуальном виде при «нормальных» условиях. Такие пространственные изомеры называют **конформационными**, или **конформациями**. Барьеры вращения (кДж/моль) вокруг некоторых ординарных связей приводятся ниже [26, с. 71]:

$CH_3–CH_2F$	13,81	$CH_3–OH$	4,48
$CH_3–CH_2Cl$	14,89	$CH_3–SH$	5,27
$CH_3–CH_2Br$	14,94	$CH_3–NH_2$	8,12
$CH_3–CH=CH_2$	8,28	$CH_3–COOH$	2,01
$CH_3–C(=O)–NH_2$	83,68	$CH_2=CH–C(=O)–H$	29,29

Барьер вращения существенно выше при наличии сопряжения, что связано с частично двоесвязанным характером связей C–N и C–C у ацетамида и акролеина соответственно.

Конформации, обладающие минимумом энергии и наиболее стабильные по этой причине, называются **конформерами**, например, заторможенные конформации этана.

Свободному вращению вокруг ординарной связи препятствуют при сближении групп наряду со взаимным ван-дер-ваальсовым отталкиванием изменения:

- торсионного (питцеровского) напряжения (квантово-химическое взаимодействие соседних σ-связей, например, в конформации «ванна» циклогексана);
- углового, или байеровского, напряжения (в циклоалканах);
- дипольных взаимодействий или водородных связей;
- энергии сольватации (в растворителе при смене растворителя);
- напряжения связей вследствие их растяжения или сжатия (при изменении температуры);
- несвязных взаимодействий.

Энергетические барьеры свободного вращения вокруг ординарной связи могут варьировать поэтому в широких пределах.

Задача определения равновесных взаимопревращений конформаций и структуры стабильных конформеров зависит, таким образом, от многих факторов и решается различными, в том числе физико-химическими, методами; эта область химии называется *конформационным анализом* [24].

Структура конформеров часто оказывает решающее влияние на физические и химические свойства соединений, поэтому так интенсивны исследования в этой области в настоящее время.

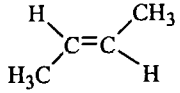
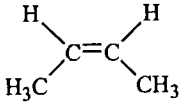
Эти свойства конформационных изомеров рассматривается в главе XIV на примере циклогексана.

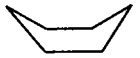
Задачи и упражнения

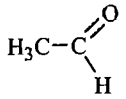
1. Какие из приведенных ниже пар являются структурными изомерами?

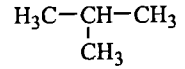
а) $CH_3–O–CH_3$ диметиловый эфир и $CH_3–CH_2OH$ этиловый спирт

б) CH_3OH метиловый спирт и $CH_3–CH_2OH$ этиловый спирт

в)  *транс*-2-бутен и  *цис*-2-бутен

г) циклогексан («кресло») и  циклогексан («ванна»)

д)  уксусный альдегид и $CH_2=CHOH$ виниловый спирт

е) $CH_3–CH_2–CH_3$ пропан и  изобутан

ж) $CH_2=CH–CH_2–CH_3$ 1-бутен и $CH_3–CH=CH–CH_3$ 2-бутен

2. В приведенных в задаче № 1 парах найдите пространственные изомеры, уточните, какие из них являются геометрическими, конформационными изомерами.

3. Какие из указанных ниже соединений могут обладать геометрической (*цис*-, *транс*-) изомерией?

а) $CH_3–CH=CH_2$

б) $CH_3–CH=CH–CH_2$

в) $CH_3–CH=C(CH_3)_2$

г) $CH_2=CH–CH=CH–CH_3$

д) $CH_2=CH–CH=CH_2$

е) $CH_2=CH–CH_2–CH=CH_2$

ж) $CH_3–C\equiv C–CH_3$

з)

и) $Cl–CH=CH_2$

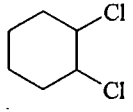
к) $Cl–CH=CH–CH_3$

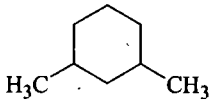
4. Какие конформационные изомеры возможны для соединений:

а) $ClCH_2–CH_2Cl$
1,2-дихлорэтан

б) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$
бутан

в)
циклогексан

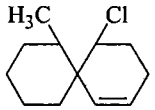
г) 
1,2-дихлорциклогексан

д) 
1,3-диметилциклогексан

5. В каких случаях будет наблюдаться оптическая изомерия? Нарисуйте структуры оптических изомеров:

а) $H_3C–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_3$

б) $HOH_2C–CHOH–C(=O)H$

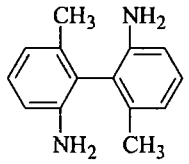
в) 

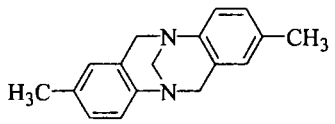
г) $H_3C–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$

д) $CH_3–CH=CH–CH_3$

е) $H_3C–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2OH$

ж) $H_3C–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_2–CH_3$

з) 

и) 

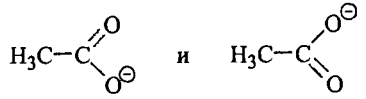
6. Укажите в перечисленных ниже парах таутомеры.

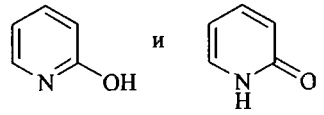
а) $H_2C=CH–OH$ и $CH_3–C(=O)H$

б) $\overset{\ominus}{C}H_2–CH=CH–\overset{\oplus}{C}H_2$ и $CH_2=CH–CH=CH_2$

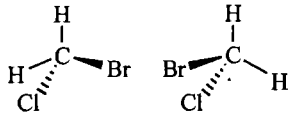
в) $CH_3–O–CH_3$ и $CH_3–CH_2–OH$

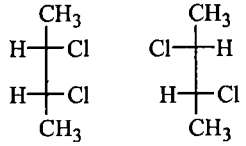
г)

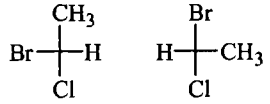
д) 

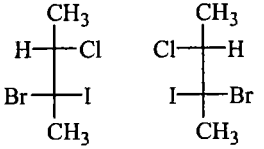
е) 

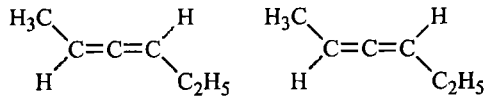
7. Укажите, какие из пар соединений являются идентичными, энантиомерами, диастереомерами.

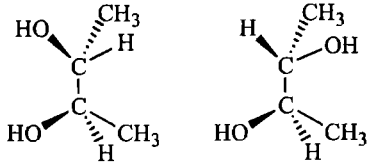
а) 

б) 

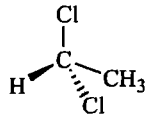
в) 

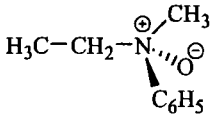
г) 

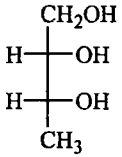
д) 

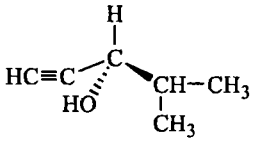
е) 

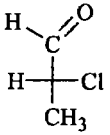
8. Определите абсолютную конфигурацию хиральных центров соединений, если они в них присутствуют:

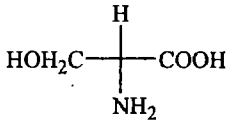
а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

е) 

IV. Статистические основы химии

До сих пор мы рассматривали свойства и поведение отдельных атомов и молекул. Реальные химические вещества, системы состоят из огромного числа атомов и молекул. Напомним, число Авогадро, показывающее число атомов или молекул в моле вещества, равно $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Межмолекулярное взаимодействие однородных атомов или молекул в конце концов приводит к тому или иному фазовому состоянию вещества (газ, жидкость, твердое тело). Поведение отдельных атомов или молекул в этих ассоциациях однородных частиц определяется их энергией и имеет статистический характер.

Полная энергия системы (вещество) равна сумме потенциальной и кинетической энергий:

$$E_{\text{пол}} = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}\,, \tag{20}$$

где: $E_{\text{пол}}$ — полная энергия,
$E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия.

Полная энергия для закрытой системы при постоянных давлении и энтропии характеризуется энтальпией (теплосодержанием) H, которая является термодинамической функцией [27]. Тогда уравнение (20) примет вид:

$$H = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}. \tag{42}$$

Одной из важнейших физических характеристик системы является температура. При температуре, равной 0 К, химические частицы остаются неподвижными и их кинетическая энергия равна нулю.

Следовательно, полная энергия системы равна в этом случае потенциальной энергии, которая представляет собой полную внутреннюю энергию U_0:

$$H_0 = U_0, \tag{43}$$

где: H_0 — энтальпия при 0 К,
U_0 — внутренняя энергия при 0 К.

Внутренняя энергия U (термодинамическая функция) равна сумме потенциальных энергий химических связей, водородных связей, всех типов межмолекулярных взаимодействий, а также энергии колебательного движения молекул в нулевой точке.

При нагревании от 0 К вещество поглощает энергию (термическую), и N_i число частиц увеличивает свою кинетическую энергию:

$$E_{кин} = E_{терм} + p\Delta V, \qquad (44)$$

где: $E_{терм}$ — термическая часть внутренней энергии,
p — давление,
ΔV — изменение объема за счет термического расширения.

Тогда из (43) и (44) следует:

$$H = U_0 + U_{терм} + p\Delta V. \qquad (45)$$

Объединив

$$U_0 + U_{терм} = U, \qquad (46)$$

получим

$$H = U + p\Delta V. \qquad (47)$$

Для одного моля идеального газа справедливо:

$$p\Delta V = RT, \qquad (48)$$

$$H = U + RT. \qquad (49)$$

Величины H и U рассчитываются обычно для комнатной температуры $T = 298$ К и могут быть использованы для объяснения и прогнозирования поведения веществ в тех или иных системах.

В принципе, возможны четыре типа движений химических частиц, которые они могут совершать (в том числе одновременно):

- движение частицы в объеме по траектории между соударениями с другими частицами (броуновское движение) — трансляция;
- вращение частицы вокруг своего центра тяжести — вращение;

- части молекул вращаются вокруг ординарных связей — внутреннее вращение;
- атомы в молекулярном скелете колеблются друг относительно друга — колебание.

Чем выше температура, тем больше скорость соответствующего движения, тем выше собственные значения энергий, представляющие собой определенные количества энергий (кванты), поглощаемые каждой частицей при рассматриваемом типе движения.

Общая схема квантовых состояний движения приведена на рис. 4.1.

Квантовые состояния, соответствующие собственному значению энергий E_i, могут быть вырожденными, то есть одному E_i могут соответствовать две и более собственных функций (орбитали). Такое вырождение выражают величиной статистического веса g_i собственного значения E_i. Например, если существует три собственных функции (орбитали) с одинаковой величиной E_i, то $g_i = 3$.

При нагревании каждая частица поглощает строго определенное (квантованное) количество энергии, но эти кванты могут быть разными, следовательно, частицы могут обладать разными энергиями.

Статистическая механика позволяет дать распределение частиц по энергиям (квантованным). Особенно важна для химии статистика Максвелла – Больцмана, в основе которой лежат два постулата — упрощения:

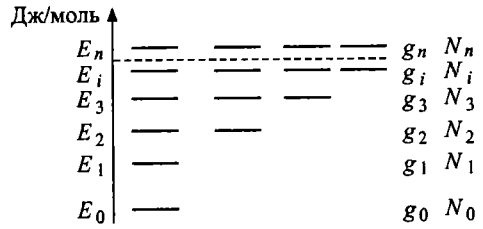


Рис. 4.1. Квантовые состояния движения:

E_i — собственные значения энергий (молекулярные уровни энергий);
N_i — число частиц с E_i; g_i — статистический вес частиц с E_i;
$N = N_0 + N_1 + N_2 + \ldots + N_n$ — общее число частиц

– частицы независимы друг от друга, вероятность заселения данной частицей определенного энергетического уровня не зависит от поведения другой частицы;
– частицы однородны, но различимы, то есть их можно «пронумеровать».

Закон распределения статистики Максвелла – Больцмана имеет вид (см. рис. 4.2):

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/(k_B T)}}{\sum g_i e^{-E_i/(k_B T)}}, \qquad (50)$$

где: N_i — число частиц с энергией E_i,
N — общее число частиц,
g_i — статистический вес частиц с E_i,
k_B — константа Больцмана.

Анализ уравнения (50) и рис. 4.2 показывает, что:
– чем выше температура, тем более высокие собственные значения энергий могут принимать частицы (кривые распределения смещаются вправо);
– чем выше температура, тем более пологой становится кривая распределения, то есть увеличивается заселенность все большего числа уровней;
– заселенность низких уровней всегда больше, чем более высоких уровней;

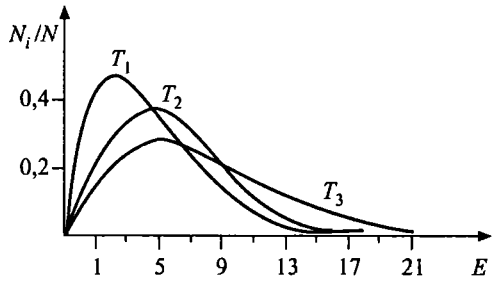


Рис. 4.2. Статистика Максвелла – Больцмана:

$T_1 < T_2 < T_3$, N — общее число частиц, N_i — число частиц с энергией E_i

– кривая распределения проходит через максимум;
– чем выше температура, тем меньше доля частиц, соответствующих максимальной заселенности определенного уровня энергии (максимум кривой распределения на рис. 4.2 понижается).

Отметим, что чем больше число возможностей распределения (возможностей движения) частиц, тем выше термодинамическая вероятность существования системы, то есть энтропия вещества (S). Поскольку с повышением температуры растет заселенность все большего числа уровней, энтропия при этом также растет. В идеальном кристалле при 0 К $S_0 = 0$, так как все частицы занимают низший уровень E_0. Для большинства органических соединений энтропия при 298 К (S_{298}) имеет значение порядка 0,1–0,35 кДж/(К · моль).

Квантовая механика позволяет оценить вклад различных типов движений в термодинамические функции. Трансляция добавляет к $U_{терм}$ идеального газа $\frac{3}{2}RT$. Вклад трансляции в энтропию при 298 К — около 65%; для жидкостей и твердых тел, где движение частиц ограничено межмолекулярными взаимодействиями, он значительно меньше, чем для газообразных веществ, поэтому $S_{газ} \gg S_{жид} > S_{тв}$.

Вклад вращения для нелинейной многоатомной молекулы в $U_{терм}$ равен $\frac{3}{2}RT$, в энтропию для идеального газа при 298 К — не более 30%.

Энергетические уровни внутреннего вращения расположены друг относительно друга значительно ближе, чем уровни вращения, и ими обычно пренебрегают. Вращательные уровни определяют экспериментально из данных микроволновых спектров (λ = 0,3 м, $\nu = 10^9$ Гц, $E_{вращ}$ = = 0,4 Дж/моль).

Особенностью колебательного движения является то, что оно квантовано, но квантовые состояния не вырождены в отличие от вращательных уровней. При 298 К *вкладом колебаний в термодинамические функции можно пренебречь*. В обычных условиях почти все частицы находят-

ся на низшем колебательном уровне ($E_{кол}$). Для перехода частиц на более высокий колебательный уровень ($E^i_{кол}$) необходимо облучение (дополнительная энергия). Колебательные уровни определяют экспериментально из данных инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния ($\lambda = = 10^{-3}$–$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ м, $\nu = 10^9$–$1{,}2 \cdot 10^{14}$ Гц, $E_{кол} =$ = 0,4–50 кДж/моль).

Суммарный вклад различных типов движений во внутреннюю энергию системы (вещества) составит:

$$U = U_0 + U_{терм} = U_0 + U_{транс} + U_{вращ} + U_{кол}, \qquad (51)$$

где: U — внутренняя энергия,
U_0 — внутренняя энергия при 0 К,
$U_{терм}$ — термическая часть внутренней энергии,
$U_{транс}$ — вклад трансляции,
$U_{вращ}$ — вклад вращения молекул и частей молекул,
$U_{кол}$ — вклад колебаний атомов в молекуле.

Принимая для 298 К $U_{кол} = 0$, получим:

$$U = U_0 + U_{транс} + U_{вращ} = U_0 + \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT = U_0 + 3RT, \qquad (52)$$

$$H = U + RT = U_0 + 4RT, \qquad (53)$$

где: H — энтальпия,
R — газовая постоянная,
T — температура, К.

Однако в величине H решающий вклад принадлежит U_0, то есть термодинамические функции вещества H и S зависят в первую очередь от его структуры.

Термическая энергия ($U_{терм}$) при 298 К составляет около 7,5 кДж/моль, а при 500 К — около 12,5 кДж/моль, что значительно ниже энергий разрыва типичных химических связей.

Однако, согласно распределению Максвелла – Больцмана, кинетическая энергия отдельных частиц много больше среднего значения. По этой причине чем слабее связь, тем заметнее ее разрыв уже при относительно низких температурах.

V. Химические реакции

Если система состоит, в отличие от предыдущего случая, из неоднородных атомов или молекул, то статистика частиц с разными энергиями наряду с распределением Максвелла – Больцмана может зависеть и от межмолекулярного химического взаимодействия, химической реакции. В результате химической реакции происходит разрыв одних и образование других химических связей. Предметом химии, по существу, является изучение химических реакций. Исследование химической реакции предполагает ответ на совокупность вопросов, среди которых:

- принципиальная возможность и направление самопроизвольного процесса;
- глубина протекания химической реакции, константа равновесия;
- физические основы элементарного химического акта;
- скорость протекания химической реакции в определенных условиях;
- влияние различных факторов на скорость реакции: концентрации реагирующих частиц, фазового состояния реагирующих частиц, температуры, давления, растворителя, катализаторов;
- механизм химических реакций;
- влияние строения на реакционную способность (задача «структура – свойства»).

5.1. Термодинамика химических реакций

Природа, физические характеристики химической связи, особенности строения, взаимного влияния атомов в молекуле позволяют предсказать, какие химические связи в данной молекуле будут наиболее вероятно участвовать в химической реакции.

Ответ на вопрос о принципиальной возможности и направлении самопроизвольного процесса (химической реакции) без поглощения системой внешней энергии дает второе начало термодинамики, которое в зависимости от условий проведения химической реакции может формулироваться по-разному. Введем теперь некоторые определения.

Система — некоторая часть физического мира, характеризуемая определенными свойствами, такими, как: размер, температура, плотность, давление, цвет и т. д.

Гомогенная система — свойства системы одинаковы во всех точках, и она непрерывна.

Гетерогенная система — присутствуют две или несколько областей, называемых фазами, которые отделены поверхностями раздела.

Открытая система — масса и энергия изменяются.

Закрытая система — масса постоянна, а энергия может меняться.

Условия проведения химических реакций:

p = const — изобарный процесс,

V = const — изохорный процесс,

t = const — изотермический процесс,

$Q_{внеш}$ = 0 (нет обмена теплом с внешней средой) — адиабатический процесс,

p = const, t = const — изобарно-изотермический процесс,

V = const, t = const — изохорно-изотермический процесс.

Большинство органических реакций протекают в закрытых гомогенных системах в изобарно-изотермических условиях. Для такого процесса второе начало термодинамики примет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (22)$$

Для изохорно-изотермического процесса:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad (54)$$

В уравнениях (22) и (54)

$$H = U + p\Delta V, \qquad (47)$$

$$G = F + p\Delta V, \qquad (55)$$

где: ΔG — изобарный потенциал, или свободная энергия,

F — изохорный потенциал, или свободная энергия,

U — внутренняя энергия,

H — энтальпия, теплосодержание,

S — энтропия,

p — давление,

ΔV — изменение объема.

При $\Delta G < 0$ и $\Delta S > 0$ процесс самопроизвольный, необратимый, идет слева направо;

$\Delta G = 0$ и $\Delta S = 0$ — реакция достигла равновесия;

$\Delta G > 0$ и $\Delta S < 0$ — процесс несамопроизвольный, необратимый, идет справа налево.

Для химической реакции ΔH и ΔU представляют собой их тепловые эффекты.

Заметим, что ΔG может быть отрицательным даже при положительной ΔH, то есть эндотермические реакции возможны, для этого необходимо, чтобы $T\Delta S > \Delta H$. Таким образом, эндотермические реакции идут легче при высоких температурах, газообразном состоянии реагентов и увеличении числа молей продуктов реакции (например, растворение NaCl в воде). При низких температурах, в реакциях без изменения числа молей, в реакциях между твердыми или жидкими реагентами величиной $T\Delta S$ можно пренебречь (большинство органических реакций).

Необходимо, однако, помнить, что даже если $\Delta G < 0$, нет гарантии обязательного протекания рассматриваемой реакции. Во-первых, потому что данные исходные вещества могут превращаться в другие конечные вещества, если для новой реакции ΔG более отрицательно. Во-вторых, исходные вещества превращаются в некоторые промежуточные вещества, которые могут перейти в конечные, но с незначительной скоростью, симулируя ложное равновесие. По этим причинам необходима определенная осторожность при интерпретации термодинамических расчетов.

Тепловой эффект химической реакции может быть рассчитан согласно закону Гесса (первое начало термодинамики) по теплотам образования и сгорания. Сложность расче-

та тепловых эффектов органических реакций связана с огромным количеством соединений и недостатком данных. По этой причине для органических реакций используют приближенные методы расчета тепловых эффектов по энергиям связи, предполагая их аддитивные свойства, то есть сохранение значений энергий связей в разных органических молекулах, что не совсем верно, как было показано ранее:

$$\Delta H = \sum E^{\text{св}}_{\text{обр}} + \sum E^{\text{св}}_{\text{разр}}, \qquad (56)$$

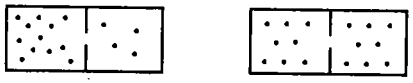
где: ΔH — тепловой эффект химической реакции,
$E^{\text{св}}_{\text{обр}}$ — энергия образующейся связи (отрицательное значение),
$E^{\text{св}}_{\text{разр}}$ — энергия разрывающейся связи (положительное значение).

Такие приближенные расчеты можно использовать для сравнительных, оценочных, качественных задач.

Если для рассматриваемой химической реакции можно пренебречь величиной $T\Delta S$ в уравнении (22), то принимают $\Delta G \approx \Delta H$ и о принципиальной возможности самопроизвольной химической реакции судят по величине ΔH. При отрицательных значениях такая реакция принципиально возможна как самопроизвольная (слева направо), при положительных — нет (идет справа налево).

В случаях, когда изменение энтропии значительно (см. выше), необходимо использовать ΔG. Поясним на примерах, что такое **энтропия**.

Из двух возможных состояний газов в закрытой камере с перегородкой очевидно, что состояние *б* более вероятно:



а *б*

Если затратить энергию и перевести газ в состояние *а*, то оно затем самопроизвольно перейдет в состояние *б*. Из двух состояний класса состояние *б* более естественное:

а *б*

Энергия, которую необходимо затратить при переходе от состояния абсолютной неупорядоченности к состоянию некоторого порядка, называется энтропией.

Таким образом, любая система стремится к максимальной энтропии, неупорядоченности, максимуму степеней свободы.

Теоретический расчет энтропии, осуществляемый методами статистической физики, трудновыполним, особенно для жидких и твердых тел. Аддитивные свойства энтропии позволяют определять ее из табличных данных, полученных экспериментально. К сожалению, все многообразие органических соединений охватить такими данными пока не удается.

Мерой глубины протекания химической реакции является константа равновесия.

Константа равновесия для изобарного процесса является функцией изобарного потенциала:

$$\Delta G = -RT \ln K = -2{,}3\,RT \lg K = \Delta H - T\Delta S. \qquad (57)$$

Уравнение (57), известное как уравнение изотермы Вант-Гоффа, можно преобразовать:

$$\lg K_T = -\frac{\Delta H^0_T}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^0_T}{2{,}3R}. \qquad (58)$$

В уравнении (58), позволяющем рассчитать K при любой температуре, ΔH_T и ΔS_T определяют по следующим уравнениям:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT, \qquad (59)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{0} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT. \qquad (60)$$

ΔH^0_{298} рассчитывают по теплотам образования или энергиям связи, а ΔS^0_{298} — по табличным данным.

5.2. Кинетика химических реакций

Скорость химической реакции характеризуется числом молей, реагирующих в единицу времени, то есть пропорциональна концентрации реагирующих веществ и не зависит от концентраций присутствующих, но не реагирующих веществ (растворитель, продукты реакций и т. д.). В основе этого многократно проверенного экспериментами вывода лежит вполне очевидная гипотеза о том, что скорость реакции пропорциональна числу столкновений в единицу времени между реагирующими молекулами, то есть пропорциональна произведению концентраций.

5.2.1. Порядок простых реакций

В зависимости от числа молекул, участвующих в реакции, различают моно-, би-, тримолекулярные реакции и соответственно говорят о реакциях первого, второго и третьего порядка. Реакции третьего порядка, не говоря уже о более высоких порядках, чрезвычайно редки, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц очень мала. Если в бимолекулярной реакции концентрация одного реагента очень велика по сравнению с другим (например, растворитель), то говорят о псевдомономолекулярной реакции.

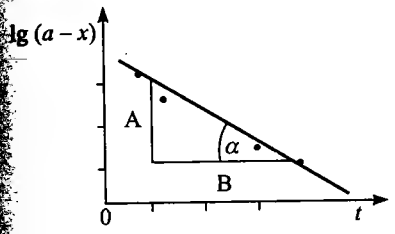
Мономолекулярная реакция. Реакцию первого порядка можно выразить общими уравнениями:

$$A \longrightarrow B \quad \text{или} \quad A \longrightarrow B + C + \ldots$$

Скорость такой реакции:

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc = k[A], \qquad (61)$$

где: V — скорость химической реакции,
c — концентрация,
k — константа скорости, то есть скорость при $c = 1$,
[A] — концентрация исходного вещества.



$\operatorname{tg}\alpha = -0{,}4343\,k$, отсюда

$k = -2{,}303 \operatorname{tg}\alpha = -2{,}303 \frac{A}{B}$

Размерность константы скорости первого порядка: $с^{-1}$, $мин^{-1}$, реже $ч^{-1}$

Рис. 5.1. Графическая проверка уравнения первого порядка

Интегрирование уравнения (61) дает:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt, \qquad (62)$$

где: a — начальная концентрация исходного вещества A при $t = 0$,
x — концентрация вещества A в момент времени t,
t — время.

Преобразуем (62) в уравнение:

$$\lg a - \lg(a-x) = 0{,}4343\,kt. \qquad (63)$$

Константа скорости химической реакции первого порядка может быть найдена графически (рис. 5.1).

Бимолекулярная реакция. Реакции второго порядка соответствует кинетическое уравнение второго порядка.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]. \qquad (64)$$

Если A и B тождественны, то уравнение (64) упрощается:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \qquad (65)$$

Преобразуем уравнение реакции второго порядка (64):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \qquad (66)$$

после интегрирования получаем

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt, \qquad (67)$$

где: a — начальная концентрация А при $t = 0$,
b — начальная концентрация В при $t = 0$,
x — концентрация А и В в момент времени t.

Графическое нахождение константы скорости второго порядка из зависимости $\lg\frac{b-x}{a-x}$ как функции t (прямая) аналогично первому случаю:

$$k = \frac{2{,}303}{b-a}\cdot\frac{\text{А}}{\text{В}} = \frac{2{,}303}{b-a}\cdot\frac{\lg\frac{b-x}{a-x}}{t}$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка: л/(моль · с) или л/(моль · мин).

Интегрирование уравнения (65) (случай тождественных молекул) дает

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt. \qquad (68)$$

Для определения k из зависимости $1/(a-x)$ от t находят тангенс угла наклона полученной прямой.

Многостадийные реакции. Для большинства органических реакций ситуация осложняется тем, что они идут в две или несколько стадий, то есть в последовательности этих реакций продукт первой является исходным для второй и т. д.

Например, гидролиз нитрилов в карбоновые кислоты идет через промежуточное образование амидов:

$$R{-}CN + H_2O \xrightarrow{k_1} R{-}C\begin{matrix}{=}O\\ {-}NH_2\end{matrix} + H_2O \xrightarrow{k_2} RCOOH + NH_3$$

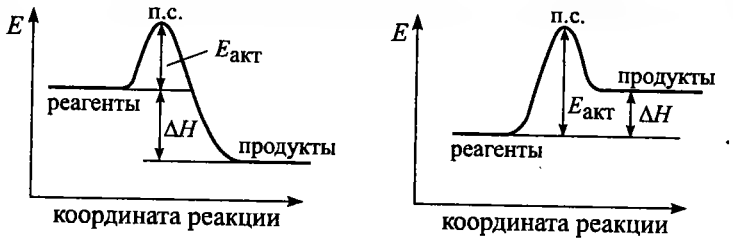
Амид в этой реакции является промежуточным соединением, которое может быть выделено с количественным выходом. Однако во многих органических реакциях промежуточное соединение выделить почти невозможно. Такие соединения особенно важны в каталитических процессах. Установление строения, условий существования промежуточных соединений является одним из существенных аспектов изучения механизма химической реакции.

Ситуация облегчается тем, что все многообразие органических реакций может быть систематизировано в довольно ограниченное число подобных реакций, имеющих общий путь превращений, общие закономерности их протекания. Такой общий путь превращений, совокупность элементарных процессов для большого числа отдельных соединений называют **механизмом реакций**. По этой причине одной из основных задач органической химии является изучение механизмов органических реакций.

Суммарная скорость химического превращения, представляющего собой последовательность стадий, естественно, определяется наиболее медленной реакцией.

5.2.2. Энергия активации

Многочисленные наблюдения показывают, что химическая реакция, если она даже термодинамически разрешена, то есть $\Delta G < 0$, на самом деле протекает только в определенных условиях. Распределение Максвелла – Больцмана, которое рассматривалось выше, показывает, что при заданной температуре не все молекулы движутся с одинаковой скоростью. Если сталкивающиеся молекулы обладают необходимой кинетической энергией, то такое столкновение результативно и происходит химическое превращение, если нет — молекулы просто отталкиваются. Минимальная энергия, необходимая для прохождения реакции, называется **энергией активации**. Энергетический профиль химической реакции может иметь вид:



а *б*

Экзотермические реакции имеют энергетический профиль *а*, эндотермические — *б*. Чем больше $E_{акт}$, тем меньше число молекул, способных преодолеть энергетический барьер, то есть меньше скорость химической реакции.

Если бы не существовало энергетических барьеров, то все вещества перешли бы в одно, соответствующее минимальной энергии. На кривых *а* и *б* энергетический максимум называется переходным состоянием (п.с.). **Активированный комплекс** — группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии.

5.2.3. Влияние температуры на скорость реакции

Хорошо известно, что повышение температуры на 10 К увеличивает скорость реакции, обычно в среднем в 2–4 раза.

Эмпирическое уравнение зависимости константы скорости химической реакции от температуры предложено Аррениусом в 1889 году:

$$k = A\,e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} \qquad (69)$$

или

$$\lg k = \lg A - \frac{E_{акт}}{2{,}3RT}, \qquad (70)$$

где: A — предэкспоненциальный множитель, стерический фактор, $E_{акт}$ — энергия активации.

Теория столкновений позволяет объяснить уравнение Аррениуса. Согласно этой теории бимолекулярная реакция

(A + B ⟶ продукты) происходит при столкновении. Число столкновений Z для газов с молекулярной массой от 20 до 100 при 298 К в такой реакции имеет порядок $Z \approx$ $\approx 10^{11}$–10^{12} л/(моль · с) (число Авогадро для обоих типов частиц, участвующих в реакциях).

Число столкновений в растворах примерно того же порядка. Если бы каждое столкновение приводило к реакции, то $k = Z$ (для константы скорости реакции второго порядка размерность та же: л/(моль · с)), то есть реакция заканчивалась бы в доли секунды. На самом деле не каждое столкновение приводит к реакции. Во-первых, результативно только столкновение реагирующих частиц, например, в реакции $CH_4 + Cl^{\bullet}$ только столкновение атома хлора с атомом водорода, а не углерода. По этой причине вводят фактор вероятности P (стерический фактор), который принимает значение от 1 до 10^{-9} . В реакции $H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2$ фактор P равен единице. Во-вторых, результативным является только столкновение частиц с суммарной кинетической энергией, превышающей $E_{акт}$. Число таких частиц, согласно уравнению Максвелла – Больцмана, пропорционально фактору

$$e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Таким образом, число эффективных столкновений, приводящих к результативному превращению, на самом деле будет равно

$$Z_{эф} = PZ\,e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (71)$$

Принимая во внимание, что $k = Z_{эф}$, имеем:

$$k = PZ\,e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (72)$$

Сравнение (69) и (72) показывает, что $A = PZ$. Таким образом, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса имеет физический смысл количества эффективных столкновений.

При помощи уравнения Аррениуса можно графически определить значение $E_{акт}$ из зависимости $\lg k$ от $1/T$. Тан-

генс угла наклона полученной прямой равен $-E_{акт}/R$. Если известна $E_{акт}$ зависимости lg k от $1/T$, можно определить константу скорости реакции при других температурах.

Отметим, что теория столкновений часто не может объяснить аномальных значений фактора P, что связано с невозможностью учета особенностей явления активации. Более точные результаты дает теория активированного комплекса (теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей реакций) [28], согласно которой переход химической системы из начального состояния в конечное связан с образованием активированного комплекса или переходного состояния, время его жизни определяется значением $h/(kT)$, где k и h — константы Больцмана и Планка ($\sim 10^{-13}$ с).

5.2.4. Влияние растворителя на скорость реакции

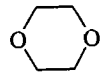
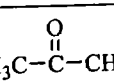
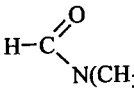
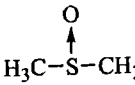
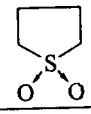
Растворители оказывают весьма существенное влияние на скорость химических реакций. Решающее значение при этом имеет сольватация реагентов и активированного комплекса. Сольватация последнего понижает его энергию, что в конечном счете ускоряет химическую реакцию. Растворители по их сольватирующей способности можно классифицировать следующим образом.

Протонные растворители легко отщепляют протон и обычно содержат группы –OH, =NH, их отличительная особенность — способность образования водородной связи. Типичные растворители этого типа: вода, спирты, карбоновые кислоты, фенолы, амины, аммиак. Наличие неподеленной пары электронов позволяет им проявлять нуклеофильные свойства, поэтому протонные растворители хорошо сольватируют анионы и катионы, причем чем выше диэлектрическая постоянная (ε), тем лучше сольватирующая способность.

Апротонные растворители не имеют кислотного водорода, проявляя только нуклеофильные свойства, поэтому они хорошо сольватируют катионы, практически не сольватируя анионы. Типичные апротонные растворители представлены в табл. 5-1.

Таблица 5-1

Апротонные растворители

Растворитель	Формула	ε
Диоксан		2,21
Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	4,22
Тетрагидрофуран		7,39
Ацетон		20,5
Диметилформамид (ДМФА)		36,7
Ацетонитрил	$CH_3–CN$	37,5
Нитрометан	CH_3NO_2	38,6
Диметилсульфоксид (ДМСО)		48,9
Сульфолан		44,0
Гексаметилфосфортриамид	$O=P[N(CH_3)_2]_3$	30,0

Апротонные растворители с большой диэлектрической постоянной, такие, как ДМФА, ДМСО, сульфолан и другие, хорошо растворяют как соли, так и обычные органические соединения, поэтому находят в настоящее время широкое применение в органической химии.

Инертные растворители без заметных нуклеофильных и электрофильных свойств характеризуются малой диэлектрической проницаемостью и малым дипольным моментом.

К таким растворителям относятся, например, алканы, алкены, ароматические углеводороды, четыреххлористый углерод, сероуглерод. Эти растворители обладают малой сольватирующей активностью, ускоряя химические реакции в основном за счет гомогенизации реакционной среды.

Растворители с электрофильными свойствами представлены сильными кислотами или суперкислотными системами, например, FSO_3H, CF_3COOH, FSO_3H/SbF_5 в жидком SO_2, кислоты Льюиса. Такие растворители взаимодействуют с анионами или центрами с избыточной электронной плотностью. Они используются для генерации карбокатионов, в реакциях Фриделя – Крафтса и т. д.

5.2.5. Катализ в органической химии

Катализатором называют вещество, которое изменяет скорость химической реакции и не входит в состав конечных продуктов. В обратимых реакциях катализатор изменяет в равной мере прямую и обратную реакции, способствуя более быстрому установлению равновесия. Ускорение реакций связано с тем, что катализатор, взаимодействуя с реагентами, образует неустойчивые промежуточные активные соединения (одно или несколько), понижая энергию активированных комплексов (одного или нескольких). Природа такого взаимодействия зависит от типа катализа. В органических реакциях имеют место гомогенный, гетерогенный, ферментативный катализы.

Гомогенный катализ реакций в жидкой среде чаще всего осуществляется кислотами, основаниями, значительно реже — другими соединениями или ионами.

При гомогенном катализе скорость реакции $A \longrightarrow B$ равна

$$V = k\,[A][C],$$

где [C] — концентрация катализатора.

Так как катализатор в реакции не расходуется, то [C] = = const. Тогда можно записать:

$$V = k'\,[A],$$

$$k' = k\,[C],$$

$$k = k'/[C].$$

Таким образом, реакция имеет псевдопервый порядок, но при разных концентрациях катализатора в прочих равных условиях скорость реакции меняется. В некоторых реакциях катализатором может быть реагент или продукт реакции (автокатализ). Следовательно, можно дать более общее определение: **катализатор** — это вещество, концентрация которого входит в уравнение скорости с бóльшим показателем степени, чем это следовало бы ожидать по стехиометрии. Кинетику гомогенных каталических реакций подробно рассмотрели Н. М. Эмануэль и Д. Г. Кнорре [29].

Гомогенный катализ органических реакций в жидкой фазе (наиболее важный случай) реализуется для реакций как гетеролитического, так и гомолитического типов. Первые, как отмечалось ранее, относятся к кислотно-основным взаимодействиям, поэтому катализируются кислотами и основаниями.

Различают **специфические кислотный и основный катализы**, которые осуществляются в водных растворах ионами $H_3O^{\oplus}$ и $^{\ominus}OH$ соответственно. **Общие кислотный и основный** катализы характеризуются тем, что функции катализатора могут выполнять кислоты и основания Брёнстеда и Льюиса, а в уравнение скорости реакции входят **дополнительно** концентрации HA или B (электрофилы и нуклеофилы). Иногда по этой причине общие кислотный и основной катализы называют **электрофильным и нуклеофильным катализами** соответственно.

Приведем примеры некоторых каталитических реакций разных типов:

– специфический кислотный катализ: инверсия сахара, гидролиз ацеталей;

– специфический основный катализ: деполимеризация диацетонового спирта в ацетон;
– общий кислотный (электрофильный) катализ: гидролиз ортоэфиров;
– общий основный (нуклеофильный) катализ: бензоиновая конденсация, галогенирование нитроалканов.

Гомогенный катализ реакций гомолитического типа относится к окислительно-восстановительным взаимодействиям, и катализатор участвует в новом, более эффективном пути переноса электрона. В первую очередь это реакции гидрирования и окисления. Катализатор в таких реакциях меняет степень окисления. Гомогенное гидрирование комплексами кобальта, палладия, родия, рутения, иридия и др. возможно как по гетеролитическому, так и гомолитическому типу. В реакции

$$[Ru(III)Cl_6]^{3-} + H_2 \longrightarrow [Ru(III)Cl_5H]^{3-} + HCl$$

реализуется гетеролитический разрыв связи H–H, а степень окисления рутения не меняется. В следующей реакции реализуется гомолитический разрыв связи H–H, меняется степень окисления кобальта:

$$2\,[Co(II)(CN)_5]^{3-} + H_2 \longrightarrow 2\,[Co(III)(CN)_5H]^{3-}$$

Катализатор способствует предварительному разрыву связи H–H, что, естественно, ускоряет процесс дальнейшего гидрирования.

Примером гомогенного катализа гомолитического окисления может служить каталитическое окисление этилена до уксусного альдегида (см. главу XIX).

Гетерогенный катализ реализуется при реакциях на поверхностях раздела фаз. Практическое значение имеют случаи, когда катализатор — твердое вещество, а реагенты являются газами или жидкостями. Большинство промышленных процессов осуществляется в системах газ – твердое тело.

В реакциях на поверхности твердого тела различают три параллельно протекающие стадии: адсорбция молекул

из газовой фазы на поверхность катализатора, реакция молекул в адсорбированном состоянии, десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора. Понятно, что скорость реакции тем выше, чем больше поверхность катализатора.

Адсорбция может осуществляться за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая адсорбция) или за счет образования химических связей разных типов (химическая адсорбция, хемосорбция). При физической адсорбции характер действующих сил аналогичен тем, которые имеют место в жидкостях, равновесие устанавливается мгновенно, процесс обратим, взаимодействие слабое, для катализа не имеет существенного значения. Например, адсорбция O_2, CO, N_2 на Cr_2O_3 при –183 °C осуществляется с тепловым эффектом 17 кДж/моль, O_2 на угле при 68 °C — 15,5 кДж/моль. Хемосорбция необратима и сопровождается большими тепловыми эффектами, доходящими до 400 кДж/моль и выше: водород на восстановленном никеле — 66,9 кДж/моль при 0 °C и 72,8 кДж/моль при 100–200 °C; этилен на том же катализаторе — 50,2 кДж/моль при 110–120 °C; вода на Al_2O_3 — 75,3 кДж/моль при 220–440 °C; этанол на ThO_2 — 58,6 кДж/моль при 50–100 °C; N_2 на Cr_2O_3 — 33,5 кДж/моль при 0 °C; O_2 на Cr_2O_3 — 209,2 кДж/моль при 0 °C.

С кинетикой гетерогенных каталитических реакций можно ознакомиться в пособии А. Г. Стромберга и Д. П. Семченко [27].

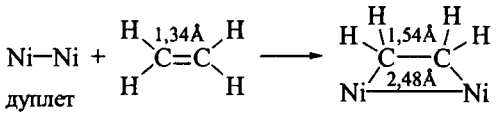
В настоящее время известно несколько приближенных теорий, рассматривающих проблему гетерогенного катализа [27]. Согласно современным представлениям о гетерогенном катализе, реагирующие молекулы образуют с катализатором на его поверхности промежуточные соединения, различие в теориях заключается в основном во взглядах на природу таких соединений и на природу активных мест поверхности катализатора.

Мультиплетная теория (А. А. Баландин, 1929 г.) предполагает при образовании поверхностного соединения (мультиплетного комплекса) участие групп активных ато-

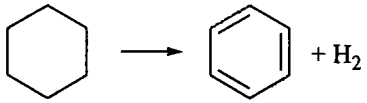
мов поверхности — мультиплетов (дуплеты, триплеты, квадруплеты и т. д.), обладающих определенными геометрическими и энергетическими свойствами. Согласно этой теории, необходимо геометрическое и энергетическое соответствие мультиплетов с реагентами, хемосорбируемыми катализатором.

Геометрическое соответствие проявляется в том, что расстояния и между атомами на поверхности катализатора, и между атомами в реагирующих молекулах, образующих мультиплетный комплекс на поверхности катализатора, должны соответствовать друг другу.

Так, образование мультиплетного комплекса между этиленом и дуплетом на поверхности никеля объясняют переходом двойной связи C=C в ординарную и образованием двух новых связей C–Ni с переходом углерода в sp^3-гибридизованное состояние без большого искажения валентных углов. Связь C–Ni в мультиплетном комплексе лабильна и легко может разрываться, участвуя, например, в реакции гидрирования.



Используя принцип геометрического соответствия, можно осуществлять подбор катализатора. Например, для реакции дегидрирования циклогексана



мультиплет для катализа должен быть секстетом. Этому условию должны удовлетворять металлы с гексагональной или гранецентрированной кубической решеткой и с расстоянием между атомами секстета около 2,5 Å. Металлы Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re с постоянной решетки от 2,5 до 2,8 Å могут быть катализаторами в этой реакции.

Энергетическое соответствие проявляется в том, что катализатор будет активным, если энергетический уровень мультиплетного комплекса расположен примерно посередине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии активации образования и распада мультиплетного комплекса будут минимальными. Энергетическое несоответствие является причиной того, что медь не катализирует реакцию дегидрирования циклогексана, несмотря на геометрическое соответствие.

Теория активных ансамблей (Н. И. Кобозев, 1939) считает активными центрами атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфного, докристаллическая фаза). Теория применима для объяснения механизма катализа адсорбционными катализаторами (на поверхность носителя нанесено очень небольшое количество молекул катализатора — 0,01 часть того количества, которое требуется для мономолекулярного слоя, рис. 5.2).

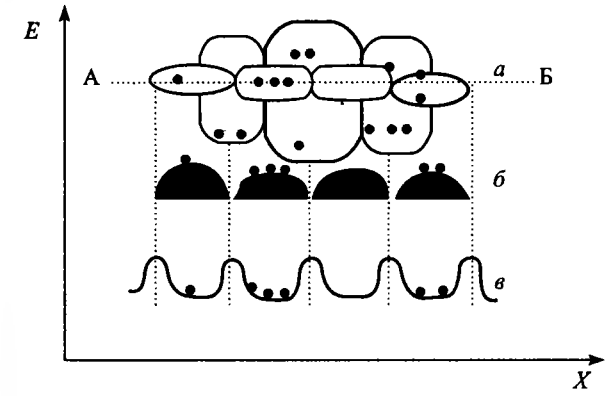


Рис. 5.2. Распределение атомов адсорбционного катализатора на носителе:

а — строение поверхности; *б* — геометрические барьеры, разрез по АБ; *в* — энергетические барьеры.
Точками обозначены атомы (например, Pt) на поверхности носителя (силикагель)

Атомы могут мигрировать только в пределах областей миграции, переход в соседние области затруднен геометрическими и энергетическими барьерами. Совокупность атомов металла внутри области миграции называется ансамблем. Активными ансамблями, обладающими каталитической активностью, являются только ансамбли с определенным числом (n_a) атомов металла внутри области миграции.

Теория активных ансамблей применима только к аморфным катализаторам. Прогнозирование каталитической активности возможно после экспериментальной проверки числа n_a, других параметров теории [27].

Электронная теория гетерогенного катализа (Волькенштейн, Хауффе и др.) основывается на квантово-химических зонной теории твердого тела и теории кристаллического поля. В электронной теории существенным моментом является реализация возможности донорно-акцепторного взаимодействия атомов в узлах кристаллической решетки поверхности катализатора с реагентами.

Обычно в качестве гетерогенных катализаторов используют металлы, оксиды металлов, сульфиды металлов или, соответственно, смеси.

Полифункциональные катализаторы являются смесями разных типов веществ.

Промоторы — добавки веществ, увеличивающие каталитическую активность катализатора. Взятые в отдельности такие вещества могут и не обладать каталитическими свойствами.

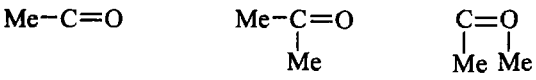
Яды катализаторов — вещества, адсорбирующиеся на катализаторе сильнее, чем молекулы реагента. Например, металлические катализаторы гидрирования отравляются соединениями серы, мышьяка, ртути и др.

Носители. Для стабилизации высокодисперсного состояния или экономии катализатор распределяют на поверхности носителя. В качестве носителей обычно используют Al_2O_3, силикагель, алюмосиликаты, SiO_2, кизельгур, цеолиты, активированный уголь и т. д.

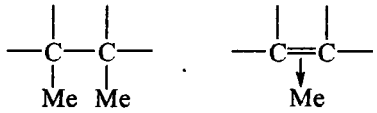
Металлические катализаторы получают в мелкодисперсном виде обычно гидрированием оксидов, выщелачиванием сплавов (никель Рэнея). Каталитическими свойствами обладают переходные металлы: Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Pt и др. Наличие вакантных d-орбиталей в таких металлах позволяет им образовывать с атомами или молекулами субстрата ковалентные связи по координационному механизму по аналогии с комплексными соединениями переходных металлов. Каталитическое действие металлов проявляется через хемосорбцию, например, H_2, O_2, N_2, CO, олефинов с образованием в том числе ковалентных связей.

Водород на металле образует связи $Me^{\delta\oplus}$–$H^{\delta\ominus}$, иногда гидридного типа.

Молекулы CO в карбонильных комплексах и кластерах могут координироваться различным образом:



Адсорбция олефинов идет с образованием или ковалентной связи, или π-комплексов:



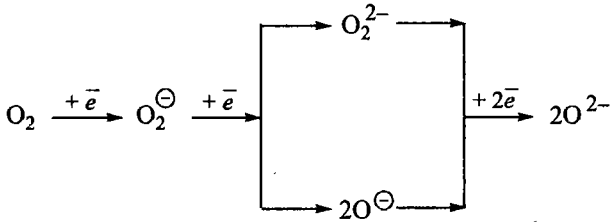
В биметаллических катализаторах при добавлении атомов одного компонента к другому необходимо учитывать эффекты — геометрический (эффект «ансамблей»), электронный (эффект лигандов).

Оксиды металлов получают осаждением гидроксидов из растворов солей с последующим прокаливанием, разложением солей при высокой температуре, смешением исходных оксидов. Катализатор на носителях получают главным образом пропиткой носителя растворами солей, с осаждением металла и носителя из смеси растворов их солей и т. д.

Оксиды переходных металлов катализируют окислительно-восстановительные реакции. Оксиды никеля, марганца, хрома и др. являются активными катализаторами

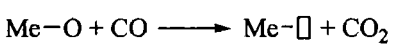
полного окисления (до CO_2 и H_2O); оксиды молибдена, вольфрама, ванадия — **частичного окисления**.

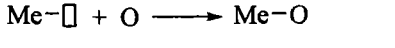
Механизм реакций окисления, катализируемых оксидами металлов, подробно исследован Г. К. Боресковым. Адсорбция кислорода на оксидах переходных металлов может повлечь образование заряженных частиц при переходе электронов от катиона металла к кислороду.



Олефины с оксидами переходных металлов дают или π-комплексы (этилен), или σ-связи (пропилен, бутилен), монооксид углерода — карбонильные, карбонатные, карбоксилатные структуры.

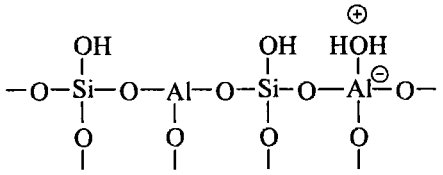
Механизм реакций окисления с участием оксидов металлов может быть асинхронным или синхронным:


отрыв кислорода от кристаллической решетки оксида


реокисление поверхности оксида

где □ — вакантная орбиталь.

Оксиды с кислотными свойствами поверхности (Al_2O_3, ZrO_2, алюмосиликаты, цеолиты) катализируют кислотно-основные реакции. Общим для таких оксидов является наличие ОН групп.


алюмосиликаты, цеолиты

Сульфиды металлов (Ni, Co, Mo, W и др.) применяются в качестве катализаторов редко, их достоинство — нечувствительность к соединениям серы, которые обычно являются ядами катализаторов. Они применяются в тех случаях, когда в качестве примесей присутствуют сернистые соединения.

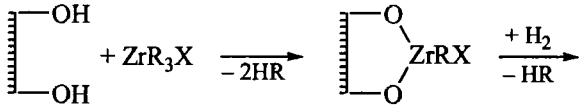
тиофен

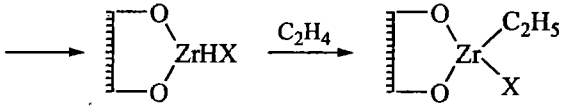
Примером является гидрирование коксохимического бензола в циклогексан (производство капролактама). Такой бензол содержит в качестве примеси тиофен.

Каталитическое действие сульфидов металлов связано с образованием H_2S, который участвует в реакциях одноэлектронного переноса.

Бифункциональные катализаторы (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) обычно получают нанесением соединений переходных металлов на оксидный носитель с кислотными свойствами. Например, алюмоплатиновые катализаторы риформинга, катализатор Лебедева (цинкалюминиевый) синтеза дивинила из этанола.

Гетерогенные металлокомплексные катализаторы получают на подложке: оксидной, полимерной, угольной. Достоинствами таких катализаторов являются высокая каталитическая активность, стабильность, удобство работы, легкость регенерации и т. д.





Большой вклад в развитие теории катализа и разработку научных основ подбора и применения катализаторов внес Г. К. Боресков [30], основатель Института катализа СО РАН, коллектив которого в настоящее время является признанным лидером в этой области химии.

Ферментативный катализ, особо важный в биохимических процессах с участием органических соединений и подробно рассматриваемый в курсе биохимии, интересен сочетанием особенностей гомогенного и гетерогенного катализов.

Специфичность, принцип комплементарности (геометрического соответствия) ферментов субстратам (например, белку, нуклеиновой кислоте) сродни мультиплетности, по Баландину, а влияние концентрации фермента — гомогенному катализу.

5.3. Типы элементарных процессов

Важнейшие типы элементарных процессов для органических реакций следующие.

Электронное возбуждение. Поглощение энергии приводит к переходу электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) или на более высокую МО.

$$A \longrightarrow A^*$$

A* означает электронно-возбужденную частицу. Электронное состояние может быть синглетным или триплетным (рис. 5.3).

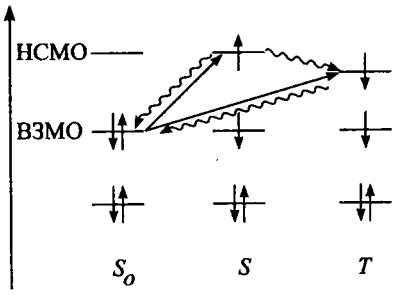


Рис. 5.3. Синглетные и триплетные состояния:
ВЗМО — высшая занятая МО, НСМО — низшая свободная МО,
⟶ — излучательный переход, ⇝ — безизлучательная дезактивация,
S — синглетное состояние, *T* — триплетное состояние,
S_o — основное синглетное состояние

Такой переход достигается поглощением веществом А квантов света в видимой и УФ-областях, что соответствует дополнительной энергии от 170 до 840 кДж/моль. Это превышает энергию активации очень многих элементарных реакций и тем более разницу в колебательных уровнях. Электронное возбуждение, таким образом, генерирует очень активные частицы, способные преодолеть энергетические барьеры большинства органических реакций.

Окисление и восстановление. Элементарные акты этого типа могут быть представлены следующим образом:

$$A \longrightarrow A^{\oplus} + \bar{e}$$

$$A + \bar{e} \longrightarrow A^{\ominus}$$

Реакции этого типа в газовой фазе представляют собой потенциалы ионизации и сродство к электрону, значения которых широко представлены в справочной литературе (например, [15]). Вещества с низкими потенциалами ионизации являются хорошими донорами электронов (восстановителями), с высокими потенциалами ионизации — акцепторами электронов (окислителями).

Ионизация наблюдается при очень высоких температурах, а также при поглощении квантов с высокой энергией (УФ-свет, рентгеновское, γ-излучение) или при столкновении с частицами с высокой энергией (электроны, протоны, нейтроны, α-частицы). При этом образуется плазма или идут глубокие превращения образующихся ионов (радиационная химия).

В растворах процесс окисления может идти у анода, с соответствующим потенциалом, а восстановление — у катода (электрохимия).

Диссоциация. В данном случае элементарный процесс представляет собой просто разрыв химической связи, и энергия активации равна энергии разрыва химической связи:

$$A{-}B \longrightarrow [A \ldots B]^* \longrightarrow A + B$$

Разрыв химической связи может идти двояким образом:

$$A{-}B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet} \quad \text{– гомолиз}$$

$$A{-}B \longrightarrow A^{\oplus} + B^{\ominus} \quad \text{– гетеролиз}$$

Гомолиз наблюдается преимущественно в газовой фазе, гетеролиз – преимущественно в растворах, так как в газовой фазе он возможен только при очень высоких температурах.

Ассоциация. Этот процесс обратен диссоциации. Образование связи сопровождается выделением энергии, поэтому такие реакции идут очень быстро.

$$A + B \longrightarrow [A \ldots B]^{*} \longrightarrow A{-}B$$

Наиболее быстрой реакцией этого типа является рекомбинация радикалов. В газовой фазе они идут почти с теоретически максимальной скоростью, то есть $k = Z \sim 10^{11}$ л/(моль · с), в растворе — контролируются диффузией. Ассоциация не требует активации, переходное состояние отсутствует.

Синхронные процессы характеризуются одновременным или почти одновременным разрывом исходных и образованием новых связей, при этом часть энергии, выделяющейся при образовании связи, тратится на разрыв исходных связей. В таком процессе энергия активации будет меньше суммы энергий разрыва связей. Синхронные процессы разных типов рассмотрены в последующих главах.

Согласованные процессы. Многие процессы затруднительно отнести к гомо- или гетеролитическим. Такими реакциями являются циклоприсоединение (реакция Дильса – Альдера) и реакции, идущие через циклические переходные состояния. Эти реакции называются согласованными (электроциклическими).

5.4. Классификация химических реакций

Все многообразие химических реакций в органической химии можно классифицировать, используя различные критерии. Некоторые из них уже приводились ранее.

5.4.1. Классификация по числу реагирующих частиц

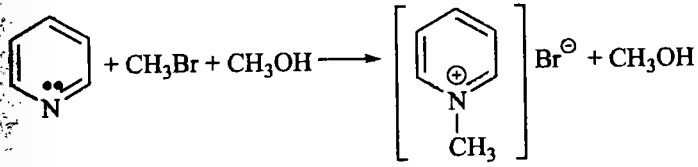
Мономолекулярные, реакции первого порядка:

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

бимолекулярные, реакции второго порядка:

$$CH_3Br + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaBr$$

тримолекулярные, реакции третьего порядка:



5.4.2. Классификация по результатам реакции

Присоединение характерно для непредельных органических соединений. В таких реакциях тройная связь превращается в двойную, а двойная в ординарную:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl$$

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow H_3C{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl$$

В реакциях присоединения ΔS отрицательно, так как возможности (степени свободы) трансляции уменьшаются. Величина ΔH также отрицательна. Реакции идут при умеренных температурах.

Элиминирование (отщепление) — процесс, обратный присоединению, в результате которого отщепляются простые или сложные вещества:

$$H_3C{-}CH_2OH \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + H_2O$$

$$H_3C{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}COOH \longrightarrow CH_3COOH + CO$$

Очевидно, что ΔS положительно. Реакции отщепления возможны при достаточно высоких температурах, а отщепляются обычно термодинамически стабильные частицы (H_2O, CO, CO_2).

Замещение. В реакциях этого типа атом или группа атомов в соединении замещаются на другой атом или группу атомов:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3CH_2Cl + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + HCl$$

Реакции, в которых одним из реагентов является растворитель, называют сольволизом (гидролиз, алкоголиз, аммонолиз — соответственно вода, спирт, аммиак). Если в результате реакции замещения отщепляются вода, спирт, аммиак, то говорят о реакции конденсации:

$$CH_3CHO + C_6H_5NH_2 \longrightarrow CH_3CH{=}N{-}C_6H_5 + H_2O$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2NR \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NHR + C_2H_5OH$$

Общее число частиц в реакциях замещения не изменяется, то есть $\Delta S \approx 0$.

Перегруппировка (изомеризация). В результате перегруппировки атомы или атомные группы внутри молекулы меняются местами:

$$H_3C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \longrightarrow H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

бутин-1 бутин-2

$$H_3C{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H \rightleftharpoons H_2C{=}C(OH){-}H$$

ацетальдегид виниловый спирт

Многие перегруппировки обратимы. Если структурные изомеры находятся в состоянии равновесия, то такие изомеры называются таутомерами, то есть таутомерия является частным случаем реакции перегруппировки (изомеризации). На величину ΔS в таких реакциях более существенное влияние оказывает изменение степени свободы вращательного движения.

Окисление и восстановление. Как и для неорганических, весьма распространенными для органических соединений являются окислительно-восстановительные реакции.

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O_2 \longrightarrow CH_3CHOH{-}CHOH{-}CH_3$$

$$3H_3C{-}CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Окисление — образование новых связей углерода с более электроотрицательными элементами (галогены, кислород, азот, сера, фосфор и др.), но обычно с кислородом.

Восстановление — образование новых связей C–H.

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C{-}CH_3$$

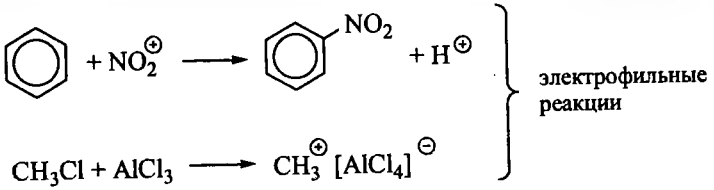
5.4.3. Классификация по природе реагирующих частиц

Гомолитические (радикальные) реакции идут с участием радикалов — частиц с неспаренным электроном:

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

Гетеролитические (ионные) реакции идут с участием ионов, а также частиц с неподеленной парой электронов или вакантной орбиталью. Если **атакующая частица (реагент)** является нуклеофилом, то говорят, что **реакция нуклеофильная**, если электрофил, то **реакция электрофильная**:

$$\left.\begin{array}{l} H_3C{-}CH_2Cl + OH^{\ominus} \longrightarrow H_3C{-}CH_2OH + Cl^{\ominus} \\ (CH_3)_3CCl + H_2\ddot{O} \longrightarrow (CH_3)_3COH + HCl \end{array}\right\} \text{нуклеофильные реакции}$$



Объект атаки называется **субстратом**. Деление взаимодействующих частиц на субстрат и реагент достаточно условно, обычно последним является более простая, активная частица.

5.5. Реагирующие органические частицы

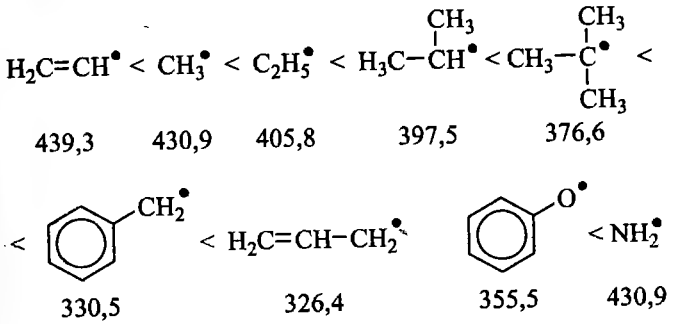
Два типа разрыва типичной ковалентной связи — гомолиз и гетеролиз — обуславливают три основных, наиболее часто встречающихся типа частиц в химических реакциях органических соединений: свободные радикалы, электрофилы, нуклеофилы.

5.5.1. Свободные радикалы

Свободными радикалами (не путать с понятием радикала как мысленно выделяемого фрагмента молекулы) называют электрически нейтральные частицы, имеющие один неспаренный электрон, образующиеся при гомолизе, гомолитическом расщеплении ковалентной связи. Наличие неспаренного электрона приводит к тому, что свободные радикалы парамагнитны, и их можно наблюдать, изучать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Неспаренный электрон может принадлежать как атому углерода, так и другому атому (гетероатом), например, азоту, кислороду, сере, галогенам и т. д.

Свободные радикалы — химически активные частицы, поэтому выделить их удается только в отдельных случаях, когда они стабилизированы сопряжением, экранированы объемными заместителями.

Устойчивость свободных радикалов можно оценить энергией диссоциации связи R–H (кДж):



5.5.2. Электрофилы

Электрофилами (от латинского *filis* — любить) называют частицы, являющиеся акцепторами электронов. Такими частицами могут быть как положительно заряженные, так и нейтральные частицы, имеющие атом с вакантной орбиталью (кислоты Льюиса). Положительный заряд положительно заряженной частицы может располагаться на атоме углерода или гетероатоме (водороде, азоте, кислороде и т. д.). Если заряд (+) располагается на атоме углерода, то такая частица называется карбокатионом. Карбокатионы являются активными частицами и представляют собой интермедиаты (промежуточные частицы) в химических реакциях. Выделить и охарактеризовать карбокатионы удается только в некоторых случаях, например, в сверхкислых средах (SbF_5 + HF, HSO_3F + SbF_5, HSO_3F + SO_3 и др.) [31].

Устойчивость карбокатионов зависит от степени сопряжения и компенсирующего влияния электронодонорных групп или гиперконъюгации, ее можно оценить тепловым эффектом реакции гетеролиза [26, с. 196]:

$$R{-}H \longrightarrow R^{\oplus} + H^{\ominus}$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus} > (CH_3)_2CH^{\oplus} > CH_3CH_2^{\oplus} > CH_3^{\oplus}$$

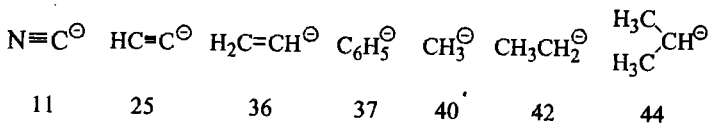
798,0 811,7 941,4 1079,5 (кДж)

Типичные электрофилы:

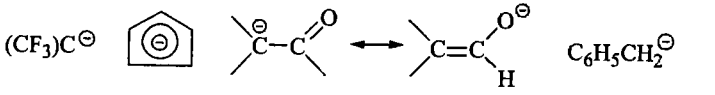
5.5.3. Нуклеофилы

Нуклеофилами (от латинских *nuclea* — ядро, *filis* — любить) называют частицы, являющиеся донорами электронов. Донорами электронов могут служить отрицательно заряженные ионы и нейтральные частицы, имеющие атом с неподеленной парой электронов (основания Бренстеда, Льюиса). Отрицательный заряд отрицательно заряженной частицы может локализоваться на атоме углерода или гетероатоме (водороде, азоте, кислороде, галогене). Если заряд (–) локализован на атоме углерода, то такая частица называется карбанионом.

На устойчивость карбанионов влияет сопряжение, индуктивный, мезомерный эффекты, электроотрицательность и состояние гибридизации отрицательно заряженного атома. Мерой устойчивости карбанионов может служить pK_a сопряженной кислоты [26, с. 180].



	$N\equiv C^{\ominus}$	$HC\equiv C^{\ominus}$	$H_2C=CH^{\ominus}$	$C_6H_5^{\ominus}$	$CH_3^{\ominus}$	$CH_3CH_2^{\ominus}$	$(H_3C)_2CH^{\ominus}$
pK_a	11	25	36	37	40	42	44



	$(CF_3)C^{\ominus}$			$C_6H_5CH_2^{\ominus}$
pK_a	7	15	20	35

Очевидно, что заместители с $-I_{эф}$ стабилизируют карбанионы, а с $+I_{эф}$ — дестабилизируют. Сопряжение увеличивает устойчивость карбанионов. Типичные нуклеофилы:

Наряду со свободными радикалами, электрофилами, нуклеофилами в химических реакциях органических соединений встречаются и менее распространенные частицы, такие, как карбены, катион-радикалы, анион-радикалы, илиды.

5.5.4. Карбены

Карбены, как и свободные радикалы, являются электрически нейтральными частицами, образующимися в качестве интермедиатов при химических реакциях. В карбенах атом углерода имеет две несвязывающие орбитали, которые заселены двумя электронами. Простейший карбен с формулой CH_2 называется метиленом и существует в двух формах:

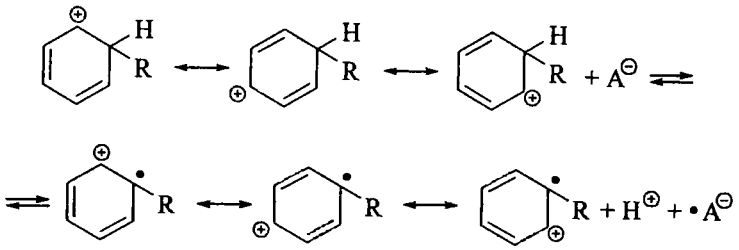
синглетный метилен — триплетный метилен

В синглетном метилене два внешних электрона спарены и занимают sp^2-орбиталь, в триплетном метилене каждый электрон находится на собственной p-орбитали, а углерод находится в sp-гибридном состоянии. Более устойчивым является триплетный метилен, который фактически является бирадикалом. В момент образования при химических реакциях метилен находится в синглетном состоянии, но затем быстро переходит в более стабильное триплетное. Карбены являются высокореакционноспособными промежуточными соединениями, вступающими далее в разнообразные химические превращения [32].

5.5.5. Катион-радикалы

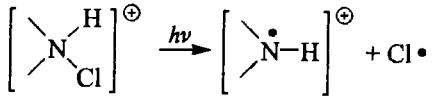
Частицы этого типа стали объектом внимания химиков-органиков сравнительно недавно, 30–35 лет назад. Исследования аренониевых ионов (карбокатионы ароматического происхождения) показали, что в кислой, окислительной среде генерируются положительно заряженные частицы, имеющие радикальный характер (по спектрам ЭПР), то

есть неспаренный электрон [31, с. 224]. Катион-радикалы, видимо, играют существенную роль в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду. Формально образование катион-радикала можно представить следующим образом:

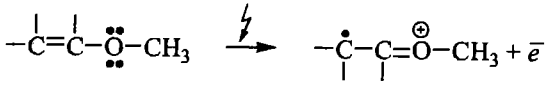


где A — акцептор электрона (например, O_2)

Катион-радикалы образуются также при фотолизе N-хлораминов в сильнокислой среде:

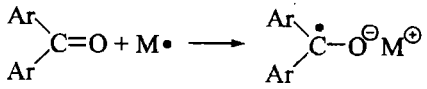


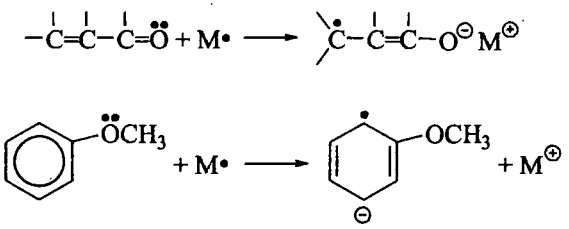
при электролизе:



5.5.6. Анион-радикалы

Анион-радикалы по аналогии с катион-радикалами являются отрицательно заряженными частицами радикального характера (по спектрам ЭПР). Анион-радикалы, более распространенные по сравнению с катион-радикалами, образуются, например, при действии щелочных металлов на различные ненасыщенные системы:





Известны и другие способы получения анион-радикалов.

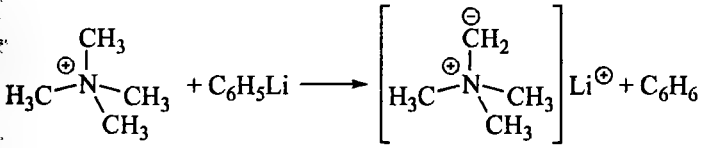
Анион-радикалы рассматриваются в последние годы как промежуточные интермедиаты в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

5.5.7. Илиды

Илиды — это нейтральные активные частицы типа $C^{\ominus}-Z^{\oplus}$, где Z — атом азота, серы, фосфора или другого неметалла.

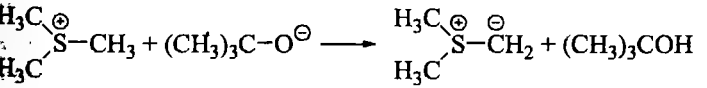
Илиды являются активными нуклеофильными реагентами за счет отрицательно заряженного атома углерода, имеющего характер аниона.

Илиды азота получают из четвертичных аммонийных солей действием сильных оснований. В отличие от S- и P-илидов N-илиды не стабилизированы образованием π-связей за счет p–d взаимодействия, поэтому такие илиды особенно реакционноспособны и неустойчивы.

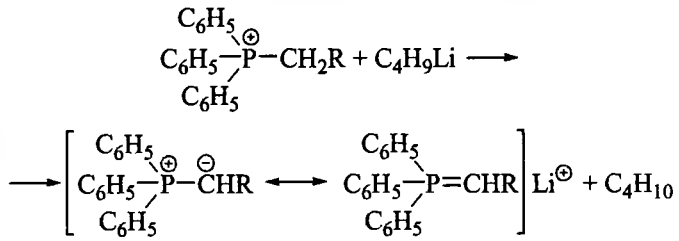


тетраметиламмоний триметиламмонийметилид

Илиды серы — из сульфониевых солей:



Илиды фосфора — из фосфониевых солей:



Задачи и упражнения

1. Теплота сгорания 1 моля жидкого *н*-декана, приводящего к образованию диоксида углерода и жидкой воды, составляет 6778 кДж. Теплота испарения *н*-декана при 250 °С равна 49 кДж, воды при 25 °С — 43,5 кДж. Вычислите теплоту сгорания в том случае, если бы все соединения находились в газовой фазе.

2. Что дает больше тепла — сожжение 1 кг газообразного метана или 1 кг жидкого *н*-декана? В обоих случаях образуется жидкая вода.

3. Используя энергии разрыва связей, найдите тепловые эффекты реакций:

а) $CH_3–CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3–CH_2Br + HBr$

б) $CH_3–CH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3–CH_2I + HI$

в) $CH_3–CH=CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3–CHI–CH_2I$

г) $CH_3–CH=CH–CH_3 + 2O_2 \longrightarrow 2CH_3–COOH$

4. Рассчитайте константу равновесия для реакции окисления метана. Примите $\Delta G = \Delta H$ и $T = 25$ °С. (Помните: $\Delta G = -RT \ln K$.)

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

5. Рассчитайте константу скорости реакции:

$$(C_2H_5)_3N + CH_3I \longrightarrow [(C_2H_5)_3NCH_3]^{\oplus}I^{\ominus}$$

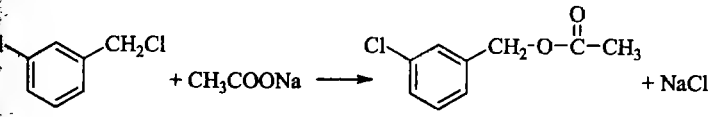
При 25 °С в нитробензоле для этой реакции найдено:

t, с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
x, моль/л	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392	0,01476	0,01538

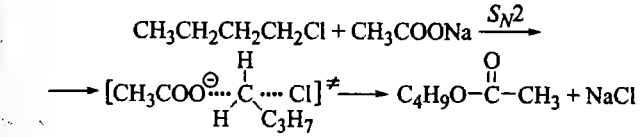
Здесь t — время, x — количество триэтиламина или иодистого метила, прореагировавшее за время t. Начальные концентрации триэтиламина и иодистого метила равны 0,0198 моль/л. Данная реакция имеет второй порядок.

6. Определите энергию активации для реакции ацетолиза *м*-хлорбензилхлорида на основании следующих данных:

t, °С	25,0	40,0	50,1	58,8
$k \cdot 10^5$, $с^{-1}$	0,0136	0,085	0,272	0,726



7. Для реакции ацетолиза первичного хлористого бутила принят механизм:



Выберите растворители, наиболее удобные для ее осуществления:

а) вода;	д) диоксан;
б) этиловый спирт;	е) диметилформамид;
в) бензол;	ж) диметилсульфоксид;
г) *н*-гептан;	з) уксусная кислота.

8. Какие из перечисленных в задаче № 7 растворителей наиболее удобны для реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида, механизм которой следующий:

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{\text{медленно}} (CH_3)_3C^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus} + H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} (CH_3)_3COH + H^{\oplus}$$

Дайте объяснение.

9. Предскажите предпочтительный тип разрыва связи:

а) $CH_3–CH_3 \xrightarrow{t^\circ}$

б) $Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$

в) $Cl_2 \xrightarrow[\text{растворитель}]{FeCl_3}$

г) $CH_3Na \xrightarrow[\text{растворитель}]{}$

VI. Кислотно-основные взаимодействия

Весьма плодотворным является подход, который химическое взаимодействие рассматривает как кислотно-основное взаимодействие. Общепризнанные теории кислот и оснований представлены в таблице 6-1.

Таблица 6-1

Теории кислот и оснований

Теория	Кислота	Основание
электролитической диссоциации Аррениуса	Диссоциирует в воде с образованием протона	Диссоциирует в воде с образованием гидроксил-аниона
протолитическая Бренстеда – Лоури	Донор протона в любом растворителе	Акцептор протона в любом растворителе
Льюиса	Акцептор электронов за счет вакантной орбитали	Донор электронов за счет пары электронов (неподеленной и спаренной)
Пирсона	«Жесткие» — вакантные граничные орбитали близки к ядру (плохо поляризуемые). «Мягкие» — вакантные граничные орбитали имеют высокую энергию, относительно далеки от ядра (хорошо поляризуемые)	«Жесткие» — занятые граничные орбитали близки к ядру (плохо поляризуемые). «Мягкие» — занятые граничные орбитали имеют высокую энергию, относительно далеки от ядра (хорошо поляризуемые)

6.1. Теория электролитической диссоциации

Теория электролитической диссоциации сформулирована Сванте Аррениусом в 1887 году. Согласно этой теории, в водных растворах кислоты повышают концентрацию $H^{\oplus}$,

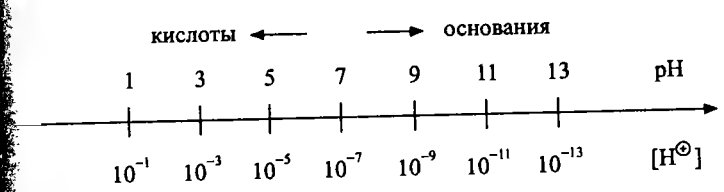


Рис. 6.1. Шкала pH

основания — концентрацию $OH^{\ominus}$ по сравнению с эталоном, водой. Известно, что в чистой воде $[H^{\oplus}] = [OH^{\ominus}] = 10^{-7}$ моль/л.

В логарифмической форме это приводит к шкале водородного показателя pH, для чистой воды $pH = -\lg[H^{\oplus}] = 7$. Шкала pH приведена на рис. 6.1.

Типичные ***кислоты Аррениуса***: HCl, HBr, H_2SO_4, NO_3, H_2CO_3 и др. — в водном растворе диссоциируют общем виде по типу:

$$HA \rightleftharpoons H^{\oplus} + A$$

Типичные ***основания Аррениуса***: KOH, NaOH, $(OH)_2$, LiOH и др. — в водном растворе диссоциируют общем виде по типу:

$$Me(OH)_n = Me^{n+} + n(OH^{\ominus})$$

Протолитическая теория Бренстеда – Лоури

Теория электролитической диссоциации хорошо объясняет свойства неорганических и простых органических кислот и оснований в водных растворах, однако огромное число кислотно-основных взаимодействий в неводных растворах остается вне этой теории. Например, кислотность спиртов, алкинов, которые в воде не диссоциируют образованием иона $H^{\oplus}$, или реакции типа:

а) $\underset{\text{кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{основание}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{основание}}{CH_3COO^{\ominus}} + \underset{\text{кислота}}{NH_4^{\oplus}}$

б) $\underset{\text{основание}}{CH_3NH_2} + \underset{\text{кислота}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{кислота}}{CH_3NH_3^{\oplus}} + \underset{\text{основание}}{Cl^{\ominus}}$

в) $\underset{\text{основание}}{NH_3} + \underset{\text{кислота}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{кислота}}{NH_4^{\oplus}} + \underset{\text{основание}}{{}^{\ominus}OH}$

Более общее определение кислот и оснований было предложено в 1923 г. Бренстедом и Лоури. Согласно их протолитической теории, кислоты в **любых растворах** являются донорами протонов, основания в **любых растворах** — акцепторами протонов. Так как вода может служить донором и акцептором протонов, ясно, что теория Аррениуса является частным случаем теории Бренстеда – Лоури. Акцептором протонов может быть не только ${}^{\ominus}OH$, но и любой анион, любая частица с неподеленной парой электронов.

В реакциях а), б), в) пары CH_3COOH и $CH_3COO^{\ominus}$, NH_3 и $NH_4^{\oplus}$, CH_3NH_2 и $CH_3NH_3^{\oplus}$, HCl и $Cl^{\ominus}$, H_2O и ${}^{\ominus}OH$ называются сопряженными кислотами, основаниями. По Бренстеду – Лоури понятие амфотерности значительно расширилось. Если по Аррениусу амфотерность проявляла только вода, то по Бренстеду — практически любое соединение, все зависит от эталона сравнения — второй частицы:

г) $H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + Cl$

д) $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons {}^{\ominus}OH + NH_4^{\oplus}$

е) $HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NO_3^{\ominus} + [CH_3COOH_2]^{\oplus}$

ж) $HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_2NO_3]^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$

з) $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3SO_4]^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$

Вода в г) — основание, но в д) — кислота. Азотная кислота по отношению к уксусной — кислота в е), но основание — по отношению к серной в ж). Серная кислота, в свою очередь, по отношению ко второй молекуле H_2SO_4 в з) может служить основанием.

2.1. Кислотность и основность разбавленных растворов кислот и оснований

Мерой силы кислоты или основания является константа кислотности или основности соответственно. Поскольку наиболее распространенным растворителем является вода, измерения проводят обычно в воде.

Кислота в воде отдает ей свой протон:

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + X^{\ominus}$$

Применяя закон действующих масс, получим:

$$K = \frac{[H_3O^{\oplus}][X^{\ominus}]}{[HX][H_2O]}.$$

В разбавленных растворах $[H_2O]$ = const (~55,5 моль/л), поэтому можно записать:

$$K\,[H_2O] = \frac{[H_3O^{\oplus}][X^{\ominus}]}{[HX]} = K_a.$$

Величина K_a называется константой кислотности (константой ионизации) и является мерой кислотности относительно стандарта, в данном случае H_2O. Константа кислотности воды равна:

$$K_a^{H_2O} = \frac{[H^{\oplus}]\,[{}^{\ominus}OH]}{[H_2O]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{55{,}5} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (при 25 °C)}.$$

Применяя аналогичный вывод для основания, получим:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^{\oplus} + {}^{\ominus}OH$$

$$K_в = \frac{[BH^{\oplus}]\,[{}^{\ominus}OH]}{[B]}. \qquad (74)$$

Величина $K_в$ называется константой основности и является мерой основности относительно стандарта (в данном случае H_2O).

Аналогично величине pH константы кислотности и основности можно выразить в логарифмической форме:

$$pK_a = -\lg K_a, \quad pK_в = -\lg K_в. \tag{75}$$

Константы кислотности и основности связаны соотношением:

$$K_w = K_a \cdot K_в, \tag{76}$$

где K_w — константа автопротолиза растворителя (для воды — ионное произведение).

Принимая во внимание (75), уравнение (76) примет вид:

$$pK_w = pK_a + pK_в. \tag{77}$$

Выбор того или иного растворителя для измерения кислотности или основности исследуемого соединения зависит от таких факторов, как растворимость последнего в данном растворителе, наличие данных о pK_a или $pK_в$ других соединений в этом растворителе, доступность необходимых индикаторов и т. п.

Константы автопротолиза некоторых растворителей представлены в таблице 6-2.

Если измерения проводят в водном растворе, то

$$pK_a = 14 - pK_в. \tag{78}$$

Таблица 6-2

Константы автопротолиза

Растворитель	Ионное произведение	T, °C	pK_w
Аммиак	$[NH_2^{\ominus}][NH_4^{\oplus}]$	–33	22
Этанол	$[C_2H_5O^{\ominus}][C_2H_5OH_2^{\oplus}]$	25	19
Метанол	$[CH_3O^{\ominus}][CH_3OH_2^{\oplus}]$	25	16
Вода	$[HO^{\ominus}][H_3O^{\oplus}]$	25	14
Муравьиная кислота	$[HCOO^{\ominus}][HCOOH_2^{\oplus}]$	25	6
Серная кислота	$[HSO_4^{\ominus}][H_3SO_4^{\oplus}]$	10	3,2

Основность чаще выражается не через $K_в$, а через K_a сопряженных кислот.

Значения констант кислотности (K_a) и pK_a, $pK_в$ некоторых растворимых в воде кислот (сопряженных кислот) [13] приведены в таблице 6-3.

Положение осложняется тем, что не существует универсального растворителя, поэтому наряду с водой для измерения констант кислотности, основности применяются и другие растворители: ацетонитрил, ацетон, хлорбензол, толуол, бензол, гептан, пропиленгликоль, метанол, этанол, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан, нитрометан, диметилформамид, пиридин, этилендиамин, жидкий аммиак, уксусная кислота, серная кислота и др.

Константы кислотности слабых кислот, нерастворимых в воде, определяют в других растворителях относительно друг друга, измеряя константы равновесия реакций типа (79) в разных растворителях и выстраивая таким образом единую шкалу кислотности.

Результат измерений при такой методике зависит от различных параметров (метода измерений, точности, чувствительности измерительной аппаратуры, условий экспериментов и т. д.).

$$HA_1 + K^{\oplus}A_2^{\ominus} \rightleftharpoons HA_2 + K^{\oplus}A_1^{\ominus}, \tag{79}$$

где: HA_1 — анализируемое соединение,
HA_2 — индикатор.

Измерения основаны на определении концентраций индикатора и его анионной формы, если их электронные спектры сильно различаются.

Интервалы значений pK_a (в водной шкале), определяемых в разных растворителях, такие: вода — от –2 до 15, аммиак — от 2 до 22, этанол — от –4 до 18, диэтиловый эфир — от –7 до 40, уксусная кислота – от –8 до 11, серная кислота — от –16 до –10, гептан — от –20 до 40.

Полученные таким образом значения pK_a носят приблизительный характер и могут быть использованы только для качественных оценок, например, данные таблицы 6-4

Таблица 6-3

Константы кислотности pK_a, $pK_в$ в воде некоторых кислот (сопряженных кислот)

Кислота	Сопряженное основание	T, °C	K_a	pK_a	$pK_в$
$H_3O^{\oplus}$	H_2O	20	55,5	–1,7	15,7
HNO_3	$NO_3^{\ominus}$	25	43,6	–1,64	15,64
HNO_2	$NO_2^{\ominus}$	12,5	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,37	10,63
HBr	$Br^{\ominus}$	25	$\sim 10^{9}$	~ –9	~23
HI	$I^{\ominus}$	25	$\sim 10^{11}$	~ –11	~25
H_3PO_4	$H_2PO_4^{\ominus}$	25	$1,52 \cdot 10^{-3}$	2,12	11,88
$H_2PO_4^{\ominus}$	HPO_4^{2-}	25	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,12	6,79
H_2SO_4	$HSO_4^{\ominus}$	25	$\sim 10^{3}$	~ –3	~17
$HSO_4^{\ominus}$	SO_4^{2-}	25	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92	12,08
H_2S	$HS^{\ominus}$	18	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04	6,96
H_2SO_3	$HSO_3^{\ominus}$	18	$1,54 \cdot 10^{-2}$	1,82	12,18
H_2CO_3	$HCO_3^{\ominus}$	25	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37	7,63
HF	$F^{\ominus}$	25	$3,53 \cdot 10^{-4}$	3,45	10,55
$HClO_4$	$ClO_4^{\ominus}$	25	$\sim 10^{8}$	~ –8	~22
HClO	$ClO^{\ominus}$	18	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53	6,47
H_2O	$HO^{\ominus}$	25	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,9	–1,9
$NH_4^{\oplus}$	NH_3	25	$5,66 \cdot 10^{-10}$	9,25	4,75
$CH_3NH_3^{\oplus}$	CH_3NH_2	25	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,66	3,34
$(CH_3)_2NH_2^{\oplus}$	$(CH_3)_2NH$	25	$1,85 \cdot 10^{-11}$	10,73	3,27
HCOOH	$HCOO^{\ominus}$	20	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75	10,25
CH_3COOH	$CH_3COO^{\ominus}$	25	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75	9,25
CF_3COOH	$CF_3COO^{\ominus}$	25	$5,9 \cdot 10^{-1}$	0,23	13,77
$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClOO^{\ominus}$	25	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,87	11,13
C_6H_5OH	$C_6H_5O^{\ominus}$	20	$1,28 \cdot 10^{-10}$	9,99	4,01
n-CH_3–C_6H_4OH	n-CH_3–$C_6H_4O^{\ominus}$	25	$5,55 \cdot 10^{-11}$	10,26	3,74

Таблица 6-4

Константы кислотности

Кислота	K_a^{25} (H_2O)	Кислота	K_a^{25} (H_2O)
$HClO_4$	$>10^{10}$	CH_3CH_2O–H	10^{-18}
HI	10^{10}	HC≡C–H	10^{-22}
HCl	10^{7}	NH_3	10^{-35}
HNO_3	10^{2}	CH_2=CH_2	$\sim 10^{-40}$
CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$	CH_3–CH_3	$<10^{-40}$
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$		

о константам кислотности относительно воды некоторых ислот Бренстеда.

Согласно табл. 6-4, в воде кислотами являются $HClO_4$, CH_3COOH, основаниями — C_2H_5OH, C_2H_2, NH_3, C_2H_4, C_2H_6; аммиаке кислоты — $HClO_4$, CH_3COOH, C_2H_5OH, C_2H_2, основания — C_2H_4 и C_2H_6.

2.2. Кислотность сильных кислот. Функции кислотности Гаммета H_0

Еще одно обстоятельство затрудняет применение значений K_a, $K_в$, pK_a, $pK_в$ для сравнения кислотности–основности соединений в конкретных условиях. Константы кислотности, определенные на основании измерений концентраций, справедливы только для сильноразбавленных растворов слабых кислот.

В других случаях для термодинамических расчетов (в том числе констант равновесия) следует использовать *активности*, которые определяются как

$$a_i = f_i \cdot c_i, \qquad (80)$$

где: a_i — активность i-й молекулы,
f_i — коэффициент активности,
c_i — концентрация i-й молекулы.

Этот подход актуален при определении кислотности сильных кислот в концентрированных и умеренных по концентрации растворах.

В таких условиях неприменим закон действующих масс, так как степень диссоциации кислот зависит от природы кислоты и концентрации их растворов. Например, степень диссоциации HCl в 0,5 н. растворе составляет 86%, а в 0,01 н. растворе — 99%, уксусной кислоты в 0,1 н. водном растворе — 1,3%, а в 0,001 н. растворе — 12,4%.

Измерение кислотности растворов сильных кислот осуществляют добавлением очень малых количеств слабого основания (индикатора). Количественное определение проводят по изменению окраски индикатора в реакции

$$I_n\mathrm{H}^{\oplus} \rightleftharpoons I_n + \mathrm{H}^{\oplus}$$

где: I_n — незаряженное основание (индикатор),
$I_n\mathrm{H}^{\oplus}$ — заряженная форма индикатора (в растворе сильной кислоты).

Тогда согласно (80) имеем:

$$K_a = \frac{[I_n]\,[\mathrm{H}^{\oplus}]}{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]} \cdot \frac{f_{I_n} \cdot f_{\mathrm{H}}}{f_{I_n\mathrm{H}^{\oplus}}}. \qquad (81)$$

Преобразование (81) дает:

$$K_a = \frac{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]}{[I_n]} = [\mathrm{H}^{\oplus}]\,\frac{f_{I_n} \cdot f_{\mathrm{H}^{\oplus}}}{f_{I_n\mathrm{H}^{\oplus}}}. \qquad (82)$$

Так как I_n и $I_n\mathrm{H}^{\oplus}$ отличаются друг от друга только одним протоном, можно полагать, что отношение $f_{I_n}/f_{\mathrm{H}^{\oplus}}$ не будет зависеть от природы и концентрации I_n (при очень малых концентрациях), и выражение, обозначаемое h_0, будет служить универсальным показателем кислотности среды:

$$[\mathrm{H}^{\oplus}]\,\frac{f_{I_n} \cdot f_{\mathrm{H}^{\oplus}}}{f_{I_n\mathrm{H}^{\oplus}}} = \frac{f_{I_n} \cdot a_{\mathrm{H}^{\oplus}}}{f_{I_n\mathrm{H}^{\oplus}}} = h_0. \qquad (83)$$

Это правило называется постулатом коэффициентов активности Гаммета [33, с. 203].

Из (82) и (83), логарифмируя, получим функцию кислотности Гаммета (H_0):

$$H_0 = -\log h_0 = pK_a + \log\frac{[I_n]}{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]}. \qquad (84)$$

Практическое определение H_0 осуществляют для различных концентраций сильных кислот, определяя спектрофотометрически для разных концентраций сильных кислот отношение

$$\frac{[I_n]}{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]}$$

с помощью конкретного индикатора из набора подобных, например, замещенных нитроанилинов. Величина pK_a измеряется для разбавленного раствора этой же кислоты обычными методами, например, потенциометрическим титрованием.

Так как каждый индикатор применим в ограниченном диапазоне концентраций, необходим набор однотипных индикаторов для получения шкалы H_0 в широком диапазоне концентраций.

В разбавленных растворах сильных кислот коэффициенты активности стремятся к единице, и выражение (81) принимает вид:

$$K_a = a_{\mathrm{H}^{\oplus}} \cdot \frac{[I_n]}{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]}, \qquad (85)$$

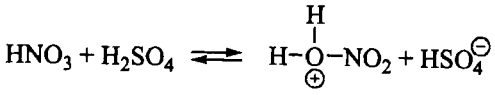
в логарифмической форме:

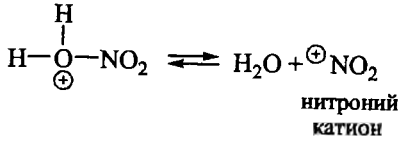
$$pK_a = -\log a_{\mathrm{H}^{\oplus}} - \log\frac{[I_n]}{[I_n\mathrm{H}\ ]} = \mathrm{pH} - \log\frac{[I_n]}{[I_n\mathrm{H}^{\oplus}]}. \qquad (86)$$

Таким образом, шкалу H_0 можно рассматривать как продолжение шкалы pH в область высоких концентраций кислот, и в разбавленных растворах H_0 равно pH.

6.3. Теория кислот и оснований Льюиса

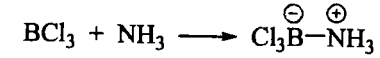
Однако и теория Бренстеда – Лоури не в состоянии объяснить некоторые реакции. Например, в реакциях

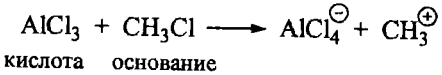




во второй стадии функции кислоты вместо протона выполняет нитроний катион.

Согласно теории Льюиса понятие кислоты трактуется шире, чем в теории Бренстеда – Лоури. По Льюису кислоты являются акцепторами пары электронов за счет своей вакантной орбитали, а основания — это доноры электронной пары. Таким образом, протон становится одной из кислот в ряду других. Типичные кислоты Льюиса — галогениды металлов ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.), катионы ($Ag^{\oplus}$, $R^{\oplus}$ и др.), оксиды (SO_3, Na_2O, Al_2O_3 и др.):





Если принять во внимание теперь, что электрофилы являются кислотами Льюиса, а нуклеофилы — основаниями Льюиса, понятно, что все реакции ионного типа можно рассматривать как кислотно-основные взаимодействия. **В случае обратимых реакций равновесие смещается в сторону образования более слабых кислот и оснований.** Прогнозирование продуктов реакций ионного типа связывается, таким образом, во многом с умением определить сравнительную силу кислот и оснований.

Поскольку количественные данные о силе кислот и оснований весьма ограничены, зачастую качественное сравнение силы кислот и оснований осуществляют с помощью теории электронных эффектов и других теорий.

6.4. Теория жестких и мягких кислот и оснований

Для прогнозирования кислотно-основного взаимодействия весьма полезна концепция жестких и мягких кислот и оснований, предложенная Пирсоном. Согласно Пирсону, ***жесткие кислоты реагируют*** лучше и дают более прочные соединения ***с жесткими основаниями***, а ***мягкие кислоты — с мягкими основаниями***.

Кислоты, у которых вакантные орбитали акцепторных атомов имеют низкую энергию (расположены близко к ядру), плохо поляризуемые, называют **жесткими**. У **мягких**

Таблица 6-5

Жесткие и мягкие кислоты и основания

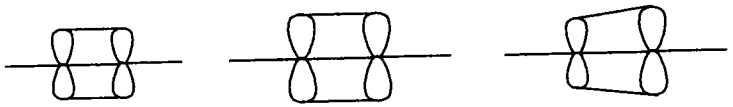
Тип	Кислоты	Основания
Жесткие	$H^{\oplus}$, $Li^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, BF_3, $R-\overset{\oplus}{C}=O$, R	H_2O, $^{\ominus}OH$, $CH_3COO^{\ominus}$, $ROH^{\ominus}$, RO, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4, $F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, PO_4^{3-}, $ClO_4^{\ominus}$, SO_4^{2-}, $NO_3^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$
Пограничные	Zn^{2+}, Sn^{2+}, $B(CH_3)_3$, $R_3C^{\oplus}$, SO_2	$C_6H_5NH_2$, пиридин, $N_3^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $NO_2^{\ominus}$, SO_3^{2-}
Мягкие	$Cu^{\oplus}$, $Ag^{\oplus}$, Hg^{2+}, Pd^{2+}, $CH_3Hg^{\oplus}$, $^{\oplus}OH$, I_2, BR_3, ICN, карбены, хиноны, тринитробензол	R_2S, RSH, $RS^{\ominus}$, $^{\ominus}SCN$, $I^{\ominus}$, R_3P, $^{\ominus}CN$, CO, C_2H_4, C_6H_6, $H^{\ominus}$, $R_3S^{\ominus}$, этилен, мезитилен

кислот, наоборот, вакантные орбитали акцепторных атомов имеют высокую энергию (расположены далеко от ядра), хорошо поляризуемые.

Жесткие основания имеют донорные атомы с высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, у **мягких оснований**, наоборот, донорные атомы с низкой электроотрицательностью и хорошей поляризуемостью. Типичные жесткие и мягкие кислоты и основания представлены в табл. 6-5.

Жесткие основания легко образуют водородные связи.

Образование прочных соединений между жесткими кислотами и основаниями, а также мягкими кислотами и основаниями объясняется эффективным взаимодействием (перекрыванием) между орбиталями с одинаковой энергией (случаи *а, б*):



а жесткий – жесткий

б мягкий – мягкий

в жесткий – мягкий

Сила кислот и оснований не связана с понятием «жесткая» и «мягкая» (табл. 6-6):

Более подробно теории кислот и оснований, вопросы измерения кислотности и основности различных кислот и оснований изложены в [2, 10, 13, 26, 33–37].

Таблица 6-6

Сила «жестких» и «мягких» кислот и оснований

Основание	Основание		Кислота	Кислота	
	«жесткое»	«мягкое»		«жесткая»	«мягкая»
Сильное	$RNH^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $^{\ominus}OH$	$H^{\ominus}$, $R^{\ominus}$	Сильная	$H^{\oplus}$, $AlCl_3$, $R^{\oplus}$	$HO^{\oplus}$
Слабое	$CH_3COO^{\ominus}$, $F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$	$I^{\ominus}$, $RS^{\ominus}$	Слабая	$Li^{\oplus}$, Ca^{2+}	$CH_3COOHg^{\oplus}$, $Cu^{\oplus}$, I_2

Задачи и упражнения

1. В реакциях, приведенных ниже, определите, какие функции выполняют реагенты (кислота или основание).

а) $NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$

б) $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus}$

в) $HNO_3 + (CH_3)_3N \rightleftharpoons [(CH_3)_3NH]^{\oplus} + {}^{\ominus}ONO_2$

г) $HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2\overset{\oplus}{N}O_2 + \overset{\ominus}{H}SO_4$

д) $HCl + NH_3 \rightleftharpoons \overset{\oplus}{N}H_4 + \overset{\ominus}{Cl}$

е) $NH_3 + CH_3MgI \rightleftharpoons CH_4 + NH_2MgI$

ж) $HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{\ominus}{AlCl_4} + \overset{\oplus}{H}$

з) $CH_2{=}CH_2 + Ag^{\oplus} \rightleftharpoons \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}}\!\!\rightarrow Ag^{\oplus}$

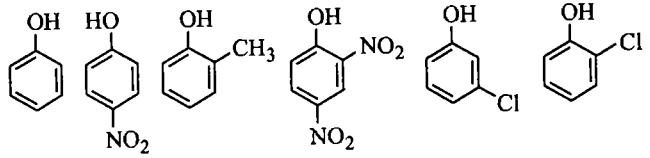
2. Для следующих соединений приведите примеры реакций, в которых они выполняли бы функции кислот или оснований:

а) CH_3OH
б) H_2SO_4
в) $CH_3{-}NH_2$
г) CH_4
д) C_6H_6
е) CH_3Cl
ж) CH_3COOH
з) $HC{\equiv}CH$
и) $CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$
к) $CH_3{-}CHO$

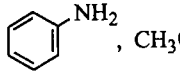
3. Расположите кислоты в порядке увеличения кислотности.

а) C_6H_5OH, CH_3COOH, CH_3CH_2OH, $(CH_3)_3COH$, $(C_6H_5)_3CH$, $ClCH_2CH_2COOH$, H_2O

б)



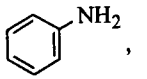
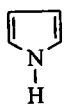
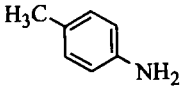
в) H_2O, CH_3OH, NH_3,

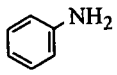


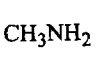
, CH_3COOH, $ClCH_2COOH$

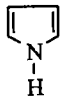
г) $CH_3\overset{\oplus}{C}H_2$, $\overset{\oplus}{C}H_3$, $(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}$, $\overset{\oplus}{H}$, H_2O, CH_3OH, NH_3,

4. Расположите основания в порядке увеличения основности.

а) NH_3, CH_3NH_2, NH_2,  ,  , 

б) CH_3NH_2, $NH_2–NH_2$, NH_2OH, CH_3OH, $(CH_3)_2NH$, 

в) H_2O, CH_3OH,  , NH_3, CH_3NH_2

г) $CH_3CH_2^{\ominus}$, $CH_3CH{=}CH_2$, $NH_2^{\ominus}$, $CH_3CH_2NH_2$, , 

5. Используя концепцию жестких и мягких кислот и оснований, определите, какие реакции идут легче:

а) воды с $Na^{\oplus}$ или с $Ag^{\oplus}$;

б) воды с $H^{\oplus}$ или с Br_2;

в) $I^{\ominus}$ с $H^{\oplus}$ или с $Ag^{\oplus}$;

г) CH_3OH с $H^{\oplus}$ или с $Hg^{\oplus}$;

д) NH_3 с $H^{\oplus}$ или с Pd^{2+};

е) $CH3COO^{\ominus}$ с $Na^{\oplus}$ или с Cu^{2+};

ж) C_2H_4 с $Na^{\oplus}$ или с $Ag^{\oplus}$;

з) R_2S с $H^{\oplus}$ или с Cu^{2+}.

VII. Классификация органических соединений

Огромное число известных органических соединений (в настоящее время более пяти миллионов) делает необходимым их классификацию. За основу такой классификации берут различные признаки.

Первый подход. За основу берется природа углеводородного скелета:

I. Ациклические (не содержащие цикл) или алифатические, соединения. Такие соединения, в свою очередь, делятся на предельные (насыщенные, парафиновые) и непредельные (ненасыщенные), если они содержат двойные или тройные связи.

II. Карбоциклические (содержат в цикле только углерод) соединения делятся на две основные группы: алициклические — насыщенные и ненасыщенные циклические углеводороды; ароматические — сопряженные циклические соединения с особыми ароматическими свойствами.

III. Гетероциклические соединения (в состав цикла входят гетероатомы, то есть отличающиеся от углерода, от *heteros* — иной).

Второй подход. В основе этого подхода — природа функциональной группы, то есть атома или группы атомов, определяющих химические свойства соединения.

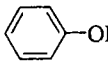
Основные классы типичных распространенных органических соединений представлены в таблице 7-1.

Таблица 7-1

Некоторые распространенные монофункциональные классы органических соединений

Класс	Функциональная группа	Пример	Название
1	2	3	4
Углеводороды			
Алканы		$CH_3–CH_3$	Этан

Продолжение таблицы 7-1

1	2	3	4
Алкены		$CH_2=CH_2$	Этилен
Алкины		$CH\equiv CH$	Ацетилен
Арены			Бензол
Галогенсодержащие соединения			
Галоген-производные	–Hal (halogen)	$CH_3–CH_2Cl$	Хлористый этил, этилхлорид
Кислородсодержащие соединения			
Спирты, фенолы	–OH	CH_3CH_2OH 	Этиловый спирт, этанол Фенол
Простые эфиры	–O–	$CH_3–O–CH_3$	Диметиловый эфир
Альдегиды			Уксусный альдегид, этаналь
Кетоны			Ацетон, пропанон
Карбоновые кислоты			Уксусная кислота, этановая кислота
Сложные эфиры			Этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат
Галоген-ангидриды			Хлорангидрид уксусной кислоты, ацетилхлорид
Ангидриды			Ангидрид уксусной кислоты

Окончание таблицы 7-1

1	2	3	4
Амиды			Амид уксусной кислоты, ацетамид
Азотсодержащие соединения			
Нитросоединения	$–NO_2$	CH_3NO_2	Нитрометан
Амины	$–NH_2$	$C_2H_5NH_2$	Этиламин
Нитрилы	–CN	CH_3CN	Ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты
Нитрозосоединения	–NO	C_6H_5NO	Нитрозобензол
Гидразосоединения	$–NH–NH_2$	$C_6H_5NHNH_2$	Фенилгидразин
Азосоединения	–N=N–	$C_6H_5N=NC_6H_5$	Азобензол
Диазониевые соли	$[–N\equiv N]X$	$[C_6H_5N\equiv N]Cl$	Фенилдиазоний хлорид

VIII. Номенклатура органических соединений

При огромном числе органических соединений согласованные правила их наименования, то есть номенклатура, имеют первостепенное значение. В практике органической химии такие единые международные правила были приняты сравнительно недавно. Первая попытка была предпринята в 1892 г. в Женеве (Международный химический конгресс), следующая — в Льеже в 1930 г. (IUPAC) и в 1957 г. (номенклатура IUPAC, международная).

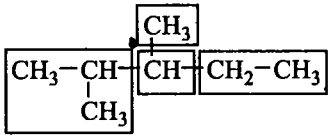
К сожалению, в химической литературе, в том числе и учебно-методической, встречаются разные системы номенклатуры. Знание таких систем, естественно, необходимо при изучении органической химии. Основные требования к названию органического соединения — простота, наглядность, однозначность, системность. Поэтому в каждом конкретном случае химики обычно выбирают систему номенклатуры наиболее удобную, иногда смешанную. Однако, по возможности, необходимо следовать номенклатуре IUPAC.

Для детального ознакомления с номенклатурой органических соединений можно рекомендовать издания [38–41].

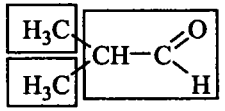
Тривиальная номенклатура. Названия дают случайно.

Рациональная номенклатура. Рациональная номенклатура в старой химической литературе, особенно отечественной, встречается часто, поэтому есть необходимость в ее знании, но пользоваться ею в настоящее время не рекомендуется. Этот тип номенклатуры дает возможность называть только достаточно простые органические соединения, в этом ее ограниченность.

За основу берется название простейшего представителя класса, к которому добавляются, начиная с простейшего, названия заместителей — одновалентных радикалов, при необходимости — с указанием их количества при помощи приставок ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.

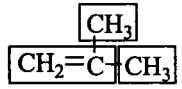


метилэтилизопропилметан

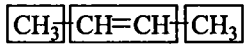


диметилуксусный альдегид

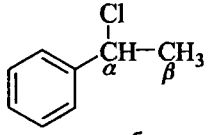
Положение заместителей у базового фрагмента указывают цифрами, буквами латинского алфавита или словами «симметричный» (*симм-*), «несимметричный» (*несимм-*), *орто-* (*о-*), *мета-* (*м-*), *пара-* (*п-*), буквами N- (у азота), O- (у кислорода) и т. д.



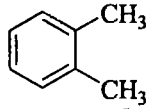
несимм-диметилэтилен



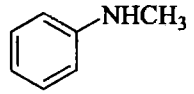
симм-диметилэтилен



α-хлорэтилбензол



орто-диметилбензол



N-метиланилин

Номенклатура IUPAC (международная). Непригодность принципов рациональной номенклатуры для наименования полифункциональных, элементорганических, циклических, гетероциклических органических соединений побудила химиков на международном конгрессе в 1892 г. в Женеве утвердить основные принципы систематический номенклатуры, названной *женевской*. В 1930 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC) в Льеже ввел дополнения и изменения в женевскую номенклатуру, сделав ее более гибкой и либеральной, с правом выбора элементов названия. Новые правила получили названия «льежских».

Современные правила номенклатуры IUPAC (международной), принятые в 1957 г. и опубликованные в 1979 г., являются синтезом принципов рациональной, женевской,

льежской номенклатур, с достаточной свободой выбора. Главными принципами в наименовании являются однозначность, простота, удобство (в том числе произношения).

Правила IUPAC не требуют строго систематических названий для всех классов органических соединений. Разрешается использовать названия родоначальника, рассматривая остальные соединения этого класса как его производные, то есть применять принципы рациональной номенклатуры, что позволяет значительно упростить название.

Основные принципы этой системы номенклатуры следующие.

1. За основу названия берется самая длинная углеводородная цепь, включающая обычно старшую (см. раздел 3.2.2 «Оптическая изомерия») функциональную группу, с добавлением в суффиксе родового окончания, соответствующего последней.

2. Атомы углерода в цепи нумеруются последовательно с того конца, к которому ближе расположена старшая функциональная группа, но предпочтение при прочих равных условиях отдается двойной, затем тройной связи. Если оба варианта нумерации равнозначны, то направление выбирается таким образом, чтобы сумма цифр, указывающих положение заместителей, была наименьшей (правильней — в которой первой стоит меньшая цифра).

3. К основе названия добавляются, начиная с простейшего, названия заместителей, при необходимости — с указанием их количества при помощи приставок умножения, например: ди-, три-, тетра-, пента- и т. д. При этом для *каждого* заместителя указывают его место в цепи, то есть номер атома, к которому присоединен заместитель в сквозной нумерации. Положение и название заместителей и при необходимости функциональных групп указывают в префиксе перед названием цепи, отделяя цифры дефисом. Для функциональных групп цифры ставят перед их названием или после названия, отделяя их в суффиксе также дефисом (такова отечественная практика, в англоязычной практике цифра может стоять перед названием цепи).

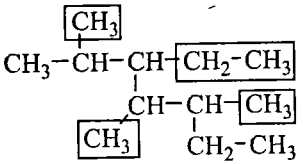
4. Названия заместителей (радикалов) могут быть системные и тривиальные. Алкильные радикалы называют, изменяя окончание *-ан* на *-ил* в названии соответствующего алкана. Обычно в названии радикала отражается тип атома углерода, имеющего свободную валентность. Атом углерода, связанный с одним углеродным атомом, называется первичным ($-CH_3$), с двумя — вторичным ($CH_3-\boxed{CH_2}-CH_3$), с тремя — третичным ($CH_3-\boxed{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-CH_3$), с четырьмя — четвертичным ($CH_3-\boxed{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}}-CH_3$).

Другие радикалы, имея или не имея окончание *-ил*, обычно носят тривиальное название.

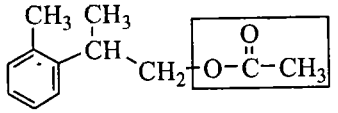
Двухвалентные радикалы имеют окончание *-ен* или *-иден*.

Наиболее часто встречающиеся радикалы приведены в таблице 8-1.

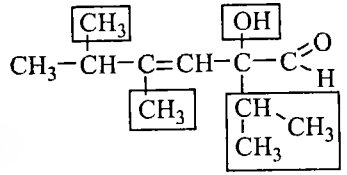
Некоторые примеры применения номенклатуры IUPAC:

1) 

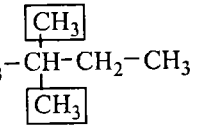
2,4,5-триметил-3-этилгептан

3) 

2-(*о*-толил)пропилацетат

2) 

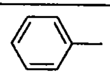
4,5-диметил-2-изопропил-2-гидроксигексен-3-аль

4) 

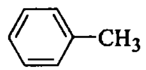
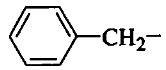
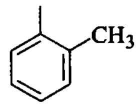
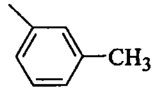
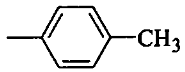
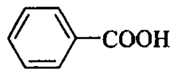
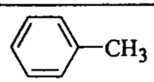
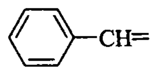
2,2-диметилбутан

Таблица 8-1

Названия радикалов, используемые в названиях органических соединений (принято IUPAC)

Структура базового соединения	Название	Структура радикала	Название
1	2	3	4
Одновалентные радикалы			
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан	$CH_3-CH_2-CH_2-$	Пропил
		$CH_3-\underset{\vert}{C}H-CH_3$	Изопропил (*втор*-пропил[1])
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	Бутил
		$CH_3-CH_2-\underset{\vert}{C}H-CH_3$	*втор*-Бутил
$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H}-CH_3$	Изобутан	$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H}-CH_2-$	Изобутил
		$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}-CH_3$	*трет*-Бутил[2]
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	Пентил (*н*-амил[3])
$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H}-CH_2-CH_3$	Изопентан	$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H}-CH_2-CH_2-$	Изопентил (изоамил)
$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	Неопентан	$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_2-$	Неопентил
	Бензол		Фенил
$CH_3-CH=CH_2$	Пропен	$CH_2=CH-CH_2-$	Аллил
		$CH_3-CH=CH-$	Пропенил
$CH_2=CH_2$	Этилен	$CH_2=CH-$	Винил

Окончание таблицы 8-1

1	2	3	4
	Толуол		Бензил
			*о*-Толил[4]
			*м*-Толил[5]
			*п*-Толил[6]
$CH_3-\underset{OH}{\underset{\vert}{C}}=O$	Уксусная кислота	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-$	Ацетат
		$CH_3-\underset{\vert}{C}=O$	Ацетил
	Бензойная кислота	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-$	Бензоат
		$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	Бензоил
		$-OH$	Гидрокси (окси[7])
		$-NH_2$	Амин
Двухвалентные радикалы			
CH_4	Метан	$-CH_2-$	Метилен
CH_3-CH_3	Этан	$CH_3-CH=$	Этилиден
		$-CH_2-CH_2-$	Этилен
	Толуол		Бензилиден

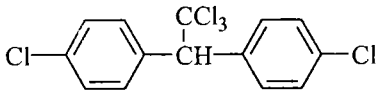
Примечание. 1) *втор-* — вторичный, 2) *трет-* — третичный, 3) *н-* — нормальный, то есть первичный, 4) *о-* — орто, 5) *м-* — мета, 6) *п-* — пара, 7) правильнее «гидрокси», но встречается часто и «окси».

Таблица 8-2

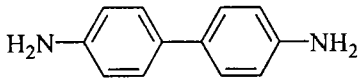
Умножающие префиксы

Умножающий фактор	Префиксы		
	простых групп	сложных групп	систем циклов
2	ди-	бис-	би-
3	три-	трис-	тер-
4	тетра-	тетракис-	кватер-
5	пента-	пентакис-	квинки-
6	гекса-	гексакис-	секси-
7	гепта-	гептакис-	септи-
8	окта-	октакис-	окти-
9	нона-	нонакис-	нови-
10	дека-	декакис-	деци-

5. Названия умножающих префиксов для простых и сложных групп (заместителей), систем циклов даны в таблице 8-2.



1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4'-хлорфенил)этан (ДДТ)



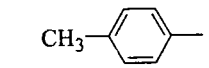
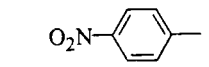
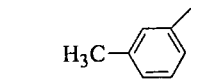
4,4'-диаминобифенил (бензидин)

6. Если в названии необходимо указать несколько заместителей, то они указываются в порядке возрастания старшинства (см. табл. 8-3) или по алфавиту. Последний метод при своей простоте имеет тот недостаток, что в нем отсутствует межъязыковая однозначность, но удобен, так как в каждом языке устанавливает однозначную последовательность.

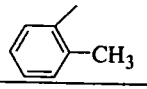
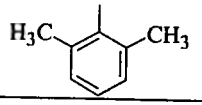
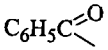
При перечислении суффиксов в первую очередь указывают двойную, затем тройную связи, далее — функциональные группы по старшинству (табл. 8-3).

Таблица 8-3

Возрастание старшинства заместителей по правилу последовательности

№	Заместитель	
	название	формула
1	2	3
1.	Водород	–H
2.	Метил	CH_3–
3.	Этил	C_2H_5–
4.	*н*-Пропил*	*н*-C_3H_7–
5.	*н*-Бутил*	*н*-C_4H_9–
6.	*н*-Пентил*	*н*-C_5H_{11}–
7.	*н*-Гексил*	*н*-C_6H_{13}–
8.	Изобутил	$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-$
9.	Аллил	$CH_2=CH-CH_2-$
10.	Бензил	$C_6H_5CH_2-$
11.	Изопропил	$CH_3-\underset{\vert}{CH}-CH_3$
12.	Винил	$CH_2=CH-$
13.	*втор*-Бутил	$CH_3CH_2\underset{\vert}{C}HCH_3$
14.	*трет*-Бутил	$(CH_3)_3C-$
15.	Фенил	C_6H_5-
16.	*п*-Толил	
17.	*п*-Нитрофенил	
18.	*м*-Толил	

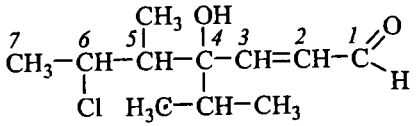
Окончание таблицы 8-3

1	2	3
19.	*о*-Толил	
20.	2,6-Ксилил	
21.	Формил	
22.	Ацетил	
23.	Бензоил	
24.	Карбоксил	–COOH
25.	Метоксикарбонил	$–COOCH_3$
26.	Амино	$–NH_2$
27.	Метиламино	$CH_3NH–$
28.	Этиламино	$C_2H_5NH–$
29.	Диметиламино	$(CH_3)_2N–$
30.	Нитрозо	–NO
31.	Нитро	$–NO_2$
32.	Гидрокси	–OH
33.	Метокси	$–OCH_3$
34.	Этокси	$–OC_2H_5$
35.	Ацетокси	$–OCOCH_3$
36.	Фтор	F–
37.	Меркапто	HS–
38.	Метилтио	$CH_3S–$
39.	Сульфо	$–SO_3H$
40.	Хлор	Cl–
41.	Бром	Br–
42.	Иод	I–

* IUPAC рекомендует «*н*» опускать

Порядок определения старшинства групп приведен в разделе 3.2.2.4.

Пример 1. Дать название по номенклатуре IUPAC.



5-метил-4-изопропил-4-гидрокси-6-хлоргептен-2-аль
(*по старшинству*)
4-гидрокси-4-изопропил-5-метил-6-хлоргептен-2-аль
(*по алфавиту*)

7. Функциональная группа в названии может быть указана только в префиксе (табл. 8-4) или в префиксе и суффиксе (табл. 8-5).

Таблица 8-4

Функциональные группы, указываемые только в префиксе

Название только в префиксе	Формула	Название только в префиксе	Формула
фтор	–F	нитро	$–NO_2$
хлор	–Cl	R*-окси	–OR
бром	–Br	R*-диокси	–OOR
иод	–I	R*-тио	–SR
диазо	–N=N–	R*-сульфонил	$–SO_2R$
азидо	$–N_3$	R*-дитио	–S–SR
нитрозо	–NO		

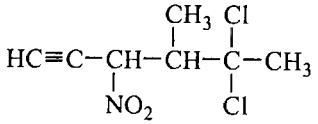
R* — алкил, арил. Например, $–OCH_3$ — метокси, $–OC_6H_5$ — фенокси, $–SO_2CH_3$ — метилсульфонил, $–OOCH_3$ — метилдиокси, $–SC_2H_5$ — этилтио.

Таблица 8-5

Функциональные группы, указываемые в префиксе и суффиксе

Формула	Название	
	в суффиксе	в префиксе
Катионы	-оний	-онио
Анионы	-ат, -ид	-ато, -идо
–COOH	-овая кислота, карбоновая кислота	карбокси-
$-SO_2OH$	-сульфоновая кислота	сульфо-
–COHal	-оилгалогенид	галоформил-
$-CONH_2$	-амид -карбоксамид	– карбамоил-
–CONHCO–	-имид	
–C≡N	-нитрил	циано-
	-аль	формил-
	-он	оксо-
	-тион	тиоксо-
–OH	-ол	гидрокси-
–SH	-тиол	меркапто-
$-NH_2$	-амин	амино-
=NH	-имин	имино-

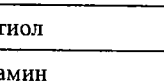
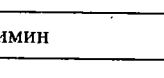
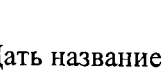
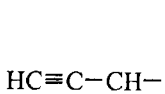
Пример 2. Дать название по номенклатуре IUPAC.



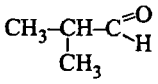
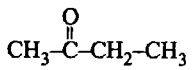
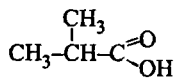
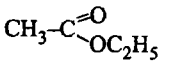
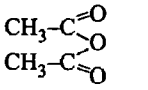
4-метил-3-нитро-5,5-дихлоргексин-1

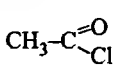
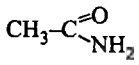
Таблица 8-6

Номенклатура некоторых классов органических соединений

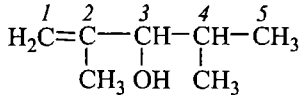
Класс	Пример	Номенклатура IUPAC		Рациональная номенклатура		Тривиальное название
		родовое окончание, слово	название	базовый представитель, базовое слово	название	
1	2	3	4	5	6	7
Алканы		-ан	2,2,4-Триметилпентан	CH_4 Метан	Изопропил-*трет*-бутилметан	Изооктан
Алкены		-ен	2-Метилпропен	$CH_2=CH_2$ Этилен	*несимм*-Диметилэтилен	Изобутилен
Алкины	$CH_3–CH_2–C\equiv CH$	-ин	Бутин-1	$CH\equiv CH$ Ацетилен	Этилацетилен	Кротонилен
Галогенпроизводные		-галоген	2-Метил-2-хлорпропан	Галогенид, …истый	Хлористый *трет*-бутил, *трет*-бутилхлорид	
Спирты		-ол	Бутанол-2	CH_3OH Карбинол	Метилэтилкарбинол	*втор*-Бутиловый спирт (от названия радикала)

Окончание таблицы 8-6

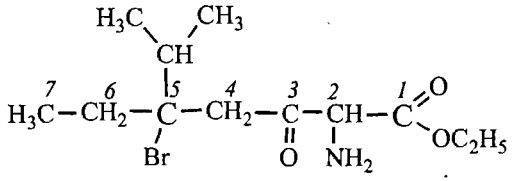
1	2	3	4	5	6	7
Простые эфиры	$CH_3–O–CH_2CH_3$	окси-	Метоксиэтан	–O– Эфир	Метилэтиловый эфир	
Альдегиды		-аль	2-Метилпропаналь		Диметилуксусный альдегид	Изомасляный альдегид
Кетоны		-он	Бутанон-2	Кетон	Метилэтилкетон	
Карбоновые кислоты		-овая кислота	2-Метилпропановая кислота	Уксусная кислота	Диметилуксусная кислота	Изомасляная кислота
Сложные эфиры		…ил…оат	Этилэтаноат, этилацетат	Эфир	Уксусноэтиловый эфир	
Ангидриды		-ный ангидрид (название кислоты)	Уксусный ангидрид	Ангидрид … кислоты	Ангидрид уксусной кислоты	

Галоген-ангидриды		-оил галогенид; …истый (ацильный остаток)	Этаноил хлорид; хлористый ацетил	Галоген ангидрид … кислоты	Хлорангидрид уксусной кислоты	
Амиды		-амид (ацильный остаток)	Этанамид, ацетамид	Амид … кислоты	Амид уксусной кислоты	
Нитрилы	$CH_3–CN$	-нитрил, циано-	Этаннитрил, ацетонитрил	Нитрил … кислоты	Нитрил уксусной кислоты	Ацетонитрил
Амины	$CH_3–CH_2NH_2$	Амино-	Аминоэтан	-амин	Этиламин	

Пример 3. Дать название по номенклатуре IUPAC.



2,4-диметил-3-гидроксипентен-1,
2,4-диметилпентен-1-ол-3

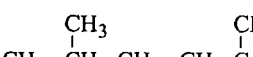


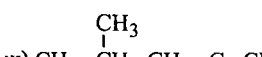
этиловый эфир 5-изопропил-2-амино-
5-бромгептанон-3-овой кислоты

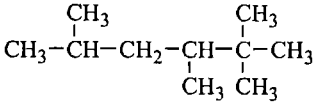
Номенклатура некоторых классов органических соединений представлена в табл. 8-6.

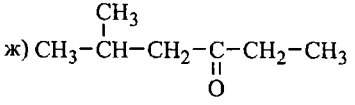
Задачи и упражнения

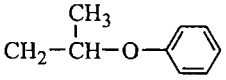
1. Дайте названия по рациональной номенклатуре IUPAC следующим соединениям:

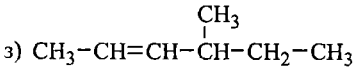
а) 

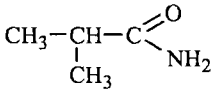
е) 

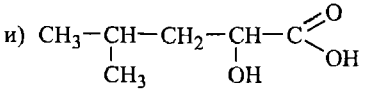
б) 

ж) 

в) 

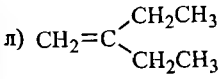
з) 

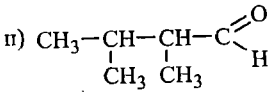
г) 

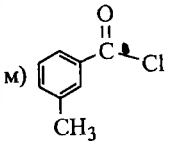
и) 

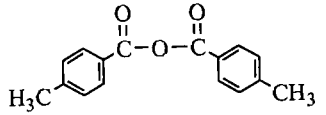
д) $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

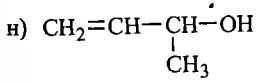
к) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

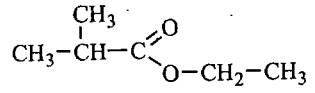
л) 

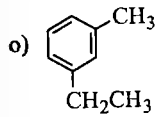
п) 

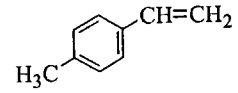
м) 

р) 

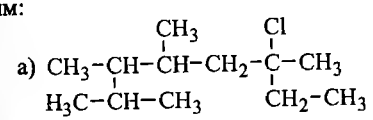
н) 

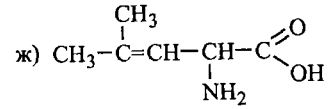
с) 

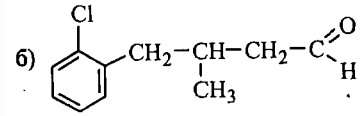
о) 

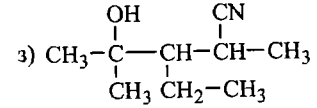
т) 

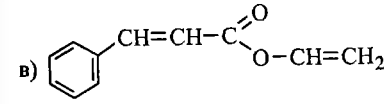
2. Дайте название по номенклатуре IUPAC следующим соединениям:

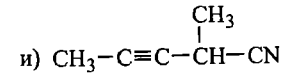
а) 

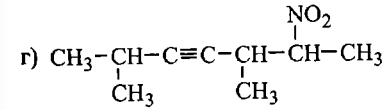
ж) 

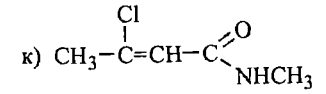
б) 

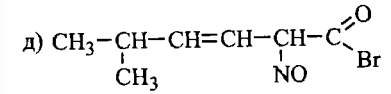
з) 

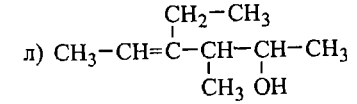
в) 

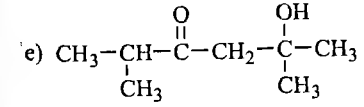
и) 

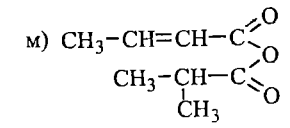
г) 

к) 

д) 

л) 

е) 

м) 

IX. Алканы

В истории человечества развитие науки и техники всегда стимулировалось растущими потребностями человека. Органическая химия дает тому наглядные примеры. Появление в первой половине XIX века в Англии дешевого хлопка из ее колоний — Индии и Египта — способствовало бурному развитию текстильной промышленности, что, в свою очередь, потребовало больших объемов доступных красителей. Это стимулировало исследования в области ароматических углеводородов и синтетических красителей, создание анилино-красочной промышленности. Рост народонаселения планеты, популяризация теории Мальтуса дали импульс переносу акцента на развитие химии углеводов, белков на рубеже XX века. Изобретение мотора, потребности автомобилестроения стимулировали приоритетное развитие в Германии, богатой углем, но не имеющей нефти, исследований в области синтетического жидкого топлива, а в России, не имеющей источников поступления каучука, — синтетического каучука. Развитие машиностроения, растущие потребности человека в одежде, обуви и т. д. способствовали становлению химии высокомолекулярных соединений в первой половине XX века. Появление приоритетов здоровья у «сытого» человечества сделали приоритетными исследования в области химии белков, нуклеиновых кислот и природных соединений во второй половине XX века.

Экологическое неблагополучие нынешнего состояния среды обитания человека порождает в обществе химиофобию, отсюда дополнительная ответственность и насущная потребность химического образования, пропаганды химических знаний среди населения, особая роль учителя химии в школе.

Таблица 9-1

Матрица признаков-свойств органических соединений

Признаки / Свойства	Молекулярная масса	Изомерия	Типы химических связей	Энергия связей	Межмолекулярные взаимодействия	Тип кристаллической решетки
Физические свойства						
Температура плавления						
Температура кипения						
Дипольный момент						
Плотность						
Химические свойства						
Тип разрыва						
Наиболее типичные реагенты						
Растворители						
Катализ, катализаторы						

В этой связи представляется необходимым вести изучение отдельных классов органических соединений с точки зрения того, для чего соединения этого класса необходимы практически, каковы источники, в том числе сырьевые, их промышленного получения, какие методы лежат в основе производственных процессов и препаративных способов получения, химические свойства и потенциальные возможности, экологические проблемы и пути их решения.

Не претендуя на роль энциклопедии, справочника, данное пособие переносит акценты на самостоятельную работу, методологическую сторону процесса обучения. По этой причине для изучения органической химии наряду с ним можно рекомендовать и другие источники: [1; 2; 10; 11; 26; 34; 42–59].

Алканы — предельные (насыщенные, парафиновые) углеводороды, то есть органические соединения, состоящие из углерода и водорода, не имеющие двойных, тройных связей.

Основополагающий вывод теории химического строения А. М. Бутлерова о связи между строением и свойствами лежит в основе нашего рассмотрения отдельных классов органических соединений. С той или иной степенью полноты такая взаимосвязь прослеживается в рамках матрицы свойств-признаков, которая может иметь вид, представленный в табл. 9-1.

9.1. Практическое значение алканов

Оно связано прежде всего с двумя обстоятельствами. Во-первых, органические соединения могут рассматриваться как производные алканов, во-вторых, для алканов характерна высокая теплотворная способность при горении (табл. 9-2).

Понятны в этой связи две основные области применения алканов — в качестве высококалорийного топлива, прежде всего моторного, потребность в котором постоянно растет в мире, и как важнейшее промышленное сырье для получения самых разнообразных химических продуктов.

Таблица 9-2

Характеристика некоторых видов топлива

Вид топлива	Состав, % (по массе)						Жаропроизводительность T_a, °С	Теплота сгорания Q, МДж/кг
	W	A	C	H	O	S		
Дрова	40	0,6	30,3	3,6	25,1	–	1600	10,2
Фрезерный торф	50	6,3	24,7	2,6	15,2	0,1	1500	8,1
Бурый уголь (канско-ачинский)	33	6	43,7	3,0	13,5	0,2	1800	15,7
Каменный уголь (донецкий, газовый)	8	23	55,2	3,8	5,8	3,2	2050	22,0
Антрацитовый штыб	0,5	23	63,8	1,2	1,3	1,6	2150	22,6
Мазут (высокосернистый)	3	0,1	83,0	19,4	0,7	2,8	2100	44,0
Бензин	–	–	85,0	14,9	0,05	0,05	2100	44,0
Природный газ	–	–	74,0	25,0	–	–	2000	35,6*

* Теплота сгорания природного газа дана в МДж/м^3.

Примечание: W — содержание воды; A — содержание золы; T_a — жаропроизводительность, максимальная температура, теоретически достигаемая при полном сгорании топлива в воздухе, причем выделяемая теплота полностью расходуется на нагрев образующихся продуктов сгорания.

В обоих качествах алканам в ближайшее время приемлемой альтернативы нет.

В ряду углеродсодержащих органических природных продуктов (уголь, торф, древесина, нефть, газ) последние два наиболее насыщены водородом и являются по этой

причине наиболее удобным и дешевым сырьем в органическом синтезе. Переход промышленности органического синтеза на это сырье в первой половине XX века позволил качественно обновить и расширить ассортимент химической продукции, значительно снизив ее себестоимость.

9.2. Нахождение алканов в природе

Основными источниками алканов в природе являются нефть и природный газ. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящую в основном из алканов, циклоалканов, ароматических углеводородов; алкены в нефти почти никогда не содержатся. Ее состав сильно варьируется в зависимости от месторождения. Например, алканы в очень большом количестве содержатся в пенсильванской (США), татаро-башкирской, грозненской (Россия) нефти, циклоалканы — в бакинской, в уральской нефти много ароматических углеводородов. Природный газ содержит главным образом метан, а попутный нефтяной газ — в основном метан, а также другие летучие алканы — этан, пропан, бутан, изобутан.

9.3. Строение алканов

Особенности строения самым существенным и прямым образом сказываются на физических и химических свойствах органических соединений. Алканы содержат химические связи двух типов: C–C и C–H. Это типичные ковалентные двухцентровые, двухэлектронные, неполярные химические связи.

Прочность связей C–C и C–H (табл. 9-3) зависит от типа атома углерода, у которого происходит разрыв связи. Наименее прочной она является у третичного атома углерода, что делает такую связь наиболее уязвимой при химических реакциях.

Дипольный момент алканов равен нулю, что свидетельствует о неполярном характере связей C–H и C–C. Межмолекулярные взаимодействия алканов включают главным

Таблица 9-3

Энергии разрыва связей алканов (кДж/моль, 25 °C)

Связь	Энергия	Связь	Энергия
H–CH_3	426,8	CH_3–CH_3	369,4
H–CH_2CH_3	405,8	CH_3–CH_2CH_3	355,6
H–$CH(CH_3)_2$	397,5	C_2H_5–$CH(CH_3)_2$	335,6
H–$C(CH_3)_3$	376,6	CH_3CH_2–CH_2CH_3	342,2
$E_{C-H}^{среднее}$	405,8	$E_{C-C}^{среднее}$	347,3

разом дисперсионную составляющую и являются очень абыми. Это предопределяет для алканов в твердом состоя- и молекулярный тип кристаллической решетки и легкость разрушения.

Изомерия алканов связана, во-первых, со структурой уг- одного скелета, во-вторых, с вращением по связи C–C. труктурная изомерия алканов впервые была эксперимен- ьно доказана А. М. Бутлеровым получением бутана и обутана. В гомологическом ряду алканов, то есть в ряду, отором строение каждого последующего элемента отли- тся на группу CH_2, число структурных изомеров быстро тет (табл. 9-4).

Таблица 9-4

Количество структурных изомеров алканов

Количество		Количество	
омов углерода	изомеров	атомов углерода	изомеров
C_1	1	C_6	5
C_2	1	C_8	18
C_3	1	C_{10}	75
C_4	2	C_{20}	366317
C_5	3	C_{40}	624911805891

Пространственные конформационные изомеры алканов (см. раздел 3.2.3) имеют малый энергетический барьер и в нормальных условиях не могут быть выделены в индивидуальном виде, так как они быстро переходят друг в друга.

Однако, поскольку конформационная изомерия проявляется относительно каждой С–С связи, ее суммарное влияние становится заметным. Выявление наиболее стабильных конформеров и их взаимопревращения привлекают в последние годы внимание исследователей.

9.4. Физические свойства алканов

Слабостью межмолекулярных взаимодействий обусловлены высокая летучесть и испаряемость низших алканов, очень низкая температура плавления (табл. 9-5).

Очевидно закономерное влияние молекулярной массы алканов на температуры плавления и кипения, на плотность, которая даже у полиэтилена и полипропилена, тем не менее, остается меньше единицы. Разветвления цепи, уменьшая межмолекулярные взаимодействия и делая более рыхлой упаковку молекулярной кристаллической решетки, закономерно снижают по сравнению с нормальными (неразветвленными) изомерами температуры кипения, плавления и плотность. Первые четыре члена гомологического ряда алканов в нормальных условиях являются газами, от пентана до пентадекана — жидкостями, начиная с гексадекана — твердые вещества. Для бытовых целей обычно используют пропан-бутановую смесь, которая легко сжижается при небольших давлениях. Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, жидкие имеют характерный бензино-керосиновый запах. Запах бытового газа связан с очень малыми добавками серосодержащих соединений, которые специально вводят для обнаружения утечки газа. Высокая летучесть и испаряемость жидких алканов приводит к образованию взрывоопасных концентраций их паров в закрытых помещениях, о чем необходимо всегда помнить для создания безопасных условий труда в таких помещениях.

Таблица 9-5

Физические свойства алканов

Название	Молекулярная масса	Формула	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
			плавления	кипения	
Метан	16	CH_4	–182,5	–161,5	0,415*
Этан	30	$CH_3–CH_3$	–183,3	–88,6	0,546*
Пропан	44	$CH_3CH_2CH_3$	–187,7	–42,1	0,501*
Бутан	58	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	–138,3	–0,5	0,579*
Изобутан	58	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	–159,6	–11,7	0,557*
Пентан	72	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	–129,7	36,1	0,626
Изопентан	72	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	–159,9	27,9	0,620
Гексан	86	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	–95,3	68,7	0,660
Гептан	100	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	–90,6	96,4	0,684
Октан	114	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	–56,8	125,1	0,702
Изооктан	114	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$	–107,4	99,2	0,692
Нонан	128	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	–53,5	150,8	0,718
Декан	142	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	–29,7	174,1	0,730
Пентадекан	212	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	9,9	270,6	0,768
Эйкозан	282	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	36,8	342,7	0,789**
Триаконтан	422	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	65,8	446,4	0,810**
Гектан	1402	$CH_3(CH_2)_{98}CH_3$	115,2	–	–
Полиэтилен (ПЭВД)	30–800 тыс.	$–(CH_2)_n–$			0,918–0,930
Полиэтилен (ПЭНД)	30–800 тыс.	$–(CH_2)_n–$			0,955–0,968
Полипропилен	300–700 тыс.	$–(CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}})_n–$			0,920–0,930

* При температуре кипения.

** Для переохлажденной жидкости.

9.5. Химические свойства алканов

Неполярность связей C–C и C–H предопределяет в основном гомолитический тип разрыва связей и радикальный характер химических реакций. Вследствие высокой прочности связей C–C и C–H следует ожидать от алканов химической инертности. В каких же условиях и с какими реагентами алканы способны вступать в химические реакции? Проведем анализ простейшей реакции хлорирования метана:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Принципиальная возможность протекания данной реакции может быть установлена, согласно уравнению (22), для реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Поскольку в результате реакции число частиц не меняется, изменением энтропии (ΔS) можно пренебречь, тогда $\Delta G \approx \Delta H$. Таким образом, для реакции хлорирования метана, согласно (48), получим уравнение изотермы Вант-Гоффа:

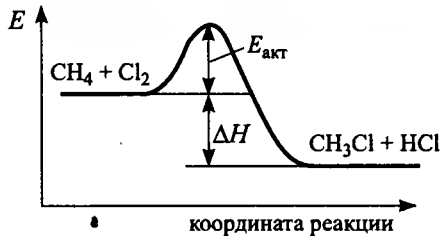
$$\Delta G \sim \Delta H = -2{,}3\, RT \lg K, \qquad (87)$$

где $K = \dfrac{[CH_3Cl][HCl]}{[CH_4][Cl_2]}$.

Тепловой эффект исследуемой реакции, согласно уравнению (55), равен:

$$\Delta H^{Cl_2}_{CH_4} = \overset{HCl}{-431{,}8} - \overset{C\text{–}Cl}{338{,}9} + \overset{C\text{–}H}{426{,}8} + \overset{Cl\text{–}Cl}{242{,}7} = -101{,}2 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, реакция хлорирования метана является принципиально возможной и самопроизвольной, ее энергетический профиль должен иметь вид:



Оценим теперь величину константы равновесия, то есть глубину протекания реакции, возможный максимальный выход продуктов реакции.

Примем $T = 300$ К, $R = 8{,}314$ Дж/(К · моль). Тогда согласно (87) имеем:

$$-101200 = -2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 300 \lg K,$$
$$\lg K = 17{,}6;$$
$$K = 10^{17{,}6}.$$

Очевидно, что реакция практически нацело сдвинута вправо. Известно эмпирическое правило для реакций, в которых изменение энтропии незначительно: если $\Delta H < -63$ кДж, то $K > 1$, если $\Delta H > +63$ кДж, то $K < 1$. Однако если вклад энтропийного члена велик, то это правило неправомерно. Например, для реакции

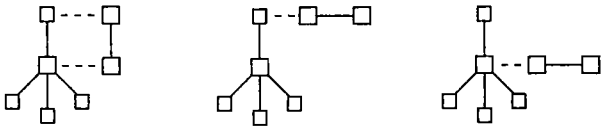
$$6C\ (тв.) + 7H_2\ (газ) \longrightarrow C_6H_{14}\ (газ)$$

тепловой эффект $\Delta H = -167{,}4$ кДж/моль, но $K \sim 1$.

Хотя реакция хлорирования метана принципиально возможна и ее константа равновесия может иметь очень большую величину, тем не менее смесь метана и хлора в темноте в нормальных условиях не реагирует! Такая ситуация объясняется только тем, что велика энергия активации данной реакции. Последнее обстоятельство не позволяет преодолеть энергетический барьер заметному числу исходных молекул. Исходная система требует подвода внешней энергии для преодоления этого барьера! Это может быть реализовано или повышением температуры, или об-

лучением, или добавлением в систему частиц с более высокой энергией.

Практически хлорирование метана можно осуществить при облучении смеси метана и хлора ультрафиолетовым светом. Каковы же детали процесса или механизм реакции? Атака метана молекулой хлора возможна двояким образом:



I IIа IIб

I вариант *(синхронный)* – необходима точная пространственная ориентация двух молекул, энтропийно невыгодный процесс (потеря степеней свободы); проникновение атома хлора в молекулу метана связано с преодолением сил отталкивания;

II вариант *(асинхронный)* – предполагает постадийный разрыв и образование химических связей, то есть реакция должна быть многостадийной.

Любая многостадийная химическая реакция включает медленную, лимитирующую стадию, определяющую скорость реакции. Выявление и изучение такой стадии, анализ факторов, влияющих на ее ход, и являются центральной проблемой для асинхронных процессов.

В газовой фазе, где решающим при беспорядочном броуновском движении будет столкновение частиц, более вероятно реализуется асинхронный процесс.

Реакция хлорирования метана может начаться с двух реакций, других типов связей нет:

а) $Cl_2 \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$ $\quad \Delta H_а = +242{,}7$ кДж/моль

б) $CH_4 \longrightarrow CH_3^\bullet + H^\bullet$ $\quad \Delta H_б = +426{,}8$ кДж/моль

При отсутствии внешних воздействий (сольватация и т. д.) тепловое движение при температурах ниже 100 °C может разрушить связь не прочнее 130 кДж/моль в очень незначительном числе молекул. Вот почему в обычных условиях реакция хлорирования метана не идет!

Квант близкого к УФ света имеет энергию порядка 292,9 кДж/моль. Этой энергии достаточно только для разрыва связи Cl–Cl.

Гетеролиз Cl–Cl $\longrightarrow Cl^{\oplus} + Cl^{\ominus}$ невозможен, так как на это требуется 1129,7 кДж/моль в очень незначительном числе молекул. Далее радикал $Cl^\bullet$ может реагировать двояким образом:

в) $Cl^\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3^\bullet + HCl$ $\quad \Delta H_в = \overset{HCl}{-431{,}8} + \overset{C\text{–}C}{426{,}8} = -5$ кДж/моль

г) $Cl^\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + H$ $\quad \Delta H_г = \overset{C\text{–}Cl}{-338{,}9} + \overset{C\text{–}H}{426{,}8} = +87$ кДж/моль

Очевидна предпочтительность реакции в). Атака радикала хлора на водород метана не требует строгой ориентации. Далее возможен только один вариант взаимодействия:

д) $CH_3^\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^\bullet$ $\quad \Delta H_д = -338{,}9 + 242{,}7 = -96{,}2$ кДж/моль

Таким образом, вся последовательность элементарных реакций, или механизм реакции, принимает вид:

инициирование: $Cl_2 \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$

рост цепи:
$$\begin{cases} CH_4 + Cl^\bullet \longrightarrow CH_3^\bullet + HCl \\ CH_3^\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^\bullet \end{cases}$$

обрыв цепи:
$$\begin{cases} CH_3^\bullet + Cl^\bullet \longrightarrow CH_3Cl \\ CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \longrightarrow CH_3\text{–}CH_3 \\ Cl^\bullet + Cl^\bullet \longrightarrow Cl_2 \end{cases}$$

и т. д.

Важной особенностью этого механизма является то, что вместо радикала хлора, расходуемого в реакции в), появляется другой радикал хлора в реакции д). Такие процессы называются цепными и имеют три фазы: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

Инициирование обычно осуществляется УФ-, γ-, рентгеновским облучением, воздействием высоких температур, добавлением активных радикалов, получаемых разложением перекисей или других легко разлагаемых до радикалов соединений.

$$RO{-}OR \longrightarrow RO^{\bullet} + RO^{\bullet} \qquad \Delta H = +146{,}4 \text{ кДж/моль}$$

Обрыв цепи, кроме указанных реакций, возможен на стенках сосуда, при взаимодействии с примесями и т. д.

Теоретически одного акта разрыва связи Cl–Cl достаточно для завершения реакции во всем объеме. Однако на самом деле число циклов обычно не превышает 100–10 000. Это связано с тем, что реакции обрыва цепи идут исключительно быстро, поскольку при этом происходит образование устойчивых молекул из нестабильных радикалов. Рост цепи доминирует над обрывом в условиях, когда концентрация радикалов мала, то есть вероятность встречи двух радикалов меньше, чем радикала и молекулы (в данном случае — метана). Поэтому необходимо постоянное инициирование.

За цикл работ по разработке теории цепных реакций в 1956 году удостоены Нобелевской премии Н. Н. Семенов (Россия) [60] и С.-Н. Хиншелвуд (Англия).

Теория цепных реакций оказалась хорошо приложимой к процессам горения, окисления органических соединений, старения полимеров, горения, детонации порохов и взрывчатых веществ, гетерогенного катализа, полимеризации, деления трансурановых элементов и т. д.

9.5.1. Галогенирование

Хлорирование метана обычно идет с образованием смеси продуктов:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \underset{\text{хлористый метил}}{CH_3Cl} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \underset{\text{хлористый метилен}}{CH_2Cl_2} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \underset{\text{четыреххлористый углерод}}{CCl_4} + HCl$$

Гомологи метана хлорируются, как и метан, с образованием смеси продуктов. Наиболее легко при этом замещается водород у третичного углерода, так как эта связь С–Н в этом случае наиболее слабая (см. табл. 9-3). *Соотношение скоростей замещения хлором атомов водорода при первичном, вторичном, третичном углеродах при температуре ниже 100 °С примерно 1,0 : 3,8 : 5,0.*

Хлорирование можно осуществить и в темноте, но при температуре 300 °С. При такой температуре избирательность падает, и *соотношение скоростей реакции хлорирования при 300 °С равно, соответственно, 1 : 1 : 1.* Зная соотношение скоростей и фактор вероятности столкновения (соотношение числа атомов водорода при первичных, вторичных, третичных атомах углерода), можно предсказать процентный состав смеси продуктов хлорирования алканов.

Данные по соотношению скоростей реакций хлорирования алканов при температуре ниже 100 °С соответствуют легкости отщепления водорода (табл. 9-3) и ряду устойчивости алкильных радикалов:

третичный > вторичный > первичный.

Бромирование алканов протекает значительно хуже, чем хлорирование,

$$\Delta H^{Br_2}_{CH_4} = -30{,}9 \text{ кДж/моль},$$

но по тому же радикально-цепному механизму. *Соотношение скоростей реакции бромирования при 127 °С по третичному, вторичному, первичному атомам углерода равно 1600 : 82 : 1.* В данном случае влияние фактора вероятности столкновения мало, слишком велика разница в скоростях ре-

акций. Можно утверждать, что бромирование алканов практически нацело идет по третичному атому углерода.

Сравнение реакций хлорирования и бромирования алканов показывает, что селективность (избирательность) процесса увеличивается с уменьшением активности атакующей частицы.

Иодирование алканов является практически неосуществимой реакцией:

$$\Delta H_{CH_4}^{I_2} = +65{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

Хотя стадия инициирования протекает легче, чем хлорирование и бромирование ($\Delta H = +151$ кДж/моль), однако первая стадия роста цепи эндотермична, и именно она препятствует реакции иодирования. Даже при 300 °С доля атомов иода с энергией, необходимой для преодоления этого барьера, ничтожно мала, и уже на этой стадии тормозится весь процесс. Однако обратная реакция восстановления идет легко.

Фторирование алканов осуществить прямым действием F_2 невозможно, так как выделяющейся энергии достаточно для разрыва связей С–С и С–Н (347,3 и 405,8 кДж/моль соответственно) и поэтому процесс идет со взрывом, его невозможно проконтролировать. Обычно фторирование алканов осуществляют более мягкими фторирующими агентами, такими, как смесь CoF_2 и F_2, а также другими методами (см. главу XVI).

$$\Delta H_{CH_4}^{F_2} = -468 \text{ кДж/моль}.$$

Моно- и полизамещенные галогеналканы широко используют в качестве растворителей (хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и др.) в органических синтезах.

9.5.2. Нитрование

Важной реакцией, имеющей промышленное применение, является нитрование алканов. Реакцию проводят или в жидкой, или в газовой фазе. В первом случае в качестве нитрующего агента используют разбавленную HNO_3 (спо-

соб М. И. Коновалова) при температуре 140–150 °С и давлении (автоклавирование), в то время как концентрированная азотная кислота в нормальных условиях не действует на алканы, а при нагревании обычно действует как окислитель. Газофазное нитрование (по Х. Хассу, 1930 г.) в промышленности осуществляют тетраоксидом азота или парами азотной кислоты при 450–475 °С непрерывным методом в аппаратах трубчатого типа. В результате образуется смесь нитроалканов, так как при высоких температурах одновременно идет разрыв С–С связей. Разделение осуществляют фракционной перегонкой.

Нитроалканы используют в качестве растворителей и для органических синтезов.

Показано, что реакция нитрования алканов является радикально-цепной и идет по схеме:

инициирование:

$$HONO_2 + HONO \longrightarrow H_2O + O_2N{-}O{-}NO \longrightarrow 2\dot{N}O_2$$

$$N_2O_4 \longrightarrow 2\dot{N}O_2$$

рост цепи:

$$CH_3{-}CH_2CH_2CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow HNO_2 + CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_3$$
н-бутан

$$\longrightarrow CH_3NO_2 + CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$
нитрометан

$$\longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + CH_3{-}\dot{C}H_2$$
нитроэтан

$$\longrightarrow HNO_2 + \dot{C}H_2{-}CH_2{-}CH_2CH_3$$

$$N_2O_4 + CH_3\dot{C}H{-}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2CH_3 + \dot{N}O_2$$
2-нитробутан

$$N_2O_4 + \dot{C}H_2{-}CH_2{-}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_2{-}CH_2NO_2 + \dot{N}O_2$$
1-нитробутан

$$N_2O_4 + CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + \dot{N}O_2$$
нитроэтан

$$N_2O_4 + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NO_2 + \dot{N}O_2$$
1-нитропропан

Реакции обрыва цепи стандартные.

9.5.3. Сульфохлорирование и сульфирование

Сульфохлорирование осуществляют действием смеси хлора и диоксида серы или хлористого сульфурила (SO_2Cl_2). В результате этого промышленного процесса получают алкансульфохлориды и далее — соли алкансульфокислот, которые широко используются как синтетические моющие вещества (СМС).

Реакция является типично радикально-цепной, и ее механизм можно представить следующим образом. Стадия инициирования идентична для обоих вариантов сульфохлорирования:

инициирование:
$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} SO_2 + Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

рост цепи:
$$RH + Cl^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$
$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R\dot{S}O_2$$
$$R\dot{S}O_2 + Cl_2 \longrightarrow \underbrace{RSO_2Cl}_{\text{алкансульфохлорид}} + Cl^{\bullet}$$

Взаимодействие алкансульфохлоридов со щелочами приводит к образованию СМС:

$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow NaCl + RSO_3Na + H_2O$$

Алкансульфокислоту можно получить также действием дымящей серной кислоты или смеси SO_2 и O_2 при облучении УФ-светом (Ортнер, 1940 г.). Дымящая серная кислота является в данном случае одновременно окислителем, и реакция хоть и медленно, но идет. В обоих случаях это радикально-цепной процесс.

9.5.4. Окисление

Окисление является, несомненно, важнейшей реакцией, характерной для алканов. Направление и результат

окисления определяются типом алкана, окислителя и условиями реакции. Практическое значение имеют три основных процесса: горение, жидкофазное окисление, твердофазное окисление.

Горение алканов служит основным источником тепла (энергии) транспортных средств (авиация, автомототранспорт, морской транспорт), энергетических установок, бытовых нагревательных устройств. Высокая теплотворная способность, отсутствие золы (см. табл. 9-2), простота транспортировки и подачи топлива к месту горения ставят алканы пока вне конкуренции среди источников энергии. Количество энергии, выделяющейся при горении алканов, покажем на примере метана. Экспериментально установлено, что при сжигании метана при 250 °C выделяется около 900 кДж/моль:

$$CH_4\,(\text{газ}) + O_2\,(\text{газ}) \longrightarrow CO_2\,(\text{газ}) + 2H_2O\,(\text{жидк.})$$
$$\Delta H = -890{,}3\ \text{кДж/моль}$$

Для случая, когда вода находится в газообразном состоянии, необходимо внести поправку на теплоту испарения воды (43,5 кДж/моль при 25 °C):

$$CH_4\,(\text{газ}) + 2O_2\,(\text{газ}) \longrightarrow CO_2\,(\text{газ}) + 2H_2O\,(\text{жидк.})$$
$$\Delta H = -890{,}3\ \text{кДж/моль}$$

$$2H_2O\,(\text{жидк.}) \longrightarrow 2H_2O\,(\text{газ}) \qquad \Delta H = 87\ \text{кДж/моль}$$

$$CH_4\,(\text{газ}) + 2O_2\,(\text{газ}) \longrightarrow CO_2\,(\text{газ}) + 2H_2O\,(\text{газ})$$
$$\Delta H = -803{,}3\ \text{кДж/моль}$$

Величина теплового эффекта реакции, рассчитанная из значений энергии разрыва связи (см. табл. 1-9), равна

$$\Delta H = -2 \cdot \overset{C=O}{803{,}3} - 4 \cdot \overset{H=O}{497{,}9} + 4 \cdot \overset{C-H}{426{,}8} + 2 \cdot \overset{C=O}{498{,}3} =$$
$$= -894{,}4\ \text{кДж/моль}$$

Значения теплового эффекта рассчитанные и экспериментально найденные достаточно близки, то есть для срав-

нительных оценочных целей можно использовать при расчете ΔH данные таблицы 1-9.

Однако на самом деле при 25 °С горение алканов самопроизвольно начаться не может, так как связи С–Н, С–С, О=О слишком прочны для разрыва от тепловых колебаний. Инициирование осуществляется нагреванием смеси алкана и кислорода до 300 °С.

В газовой фазе при высокой концентрации паров цепная реакция идет со взрывом, так как обрыв цепи в этих условиях затруднен. Это обстоятельство необходимо иметь всегда в виду с точки зрения техники безопасности, поэтому использование открытого огня в закрытых помещениях, насыщенных парами алканов, категорически запрещено. Высокая экзотермичность процесса горения поддерживает далее окисление-горение с самоускорением.

Очень высокая скорость реакции делает процесс горения трудно контролируемым. Теория и практика процессов горения разработаны Н. Н. Семеновым и его учениками.

Жидкофазное окисление алканов осуществляют в промышленности при 200 °С в присутствии марганцевых катализаторов (А. Н. Башкиров, 1959). Основной целью этого процесса является окисление алканов до высших спиртов предельного ряда, которые далее действием H_2SO_4 превращают в алкилсульфаты — синтетические моющие средства.

В данном случае одновременно идет разрыв С–С связей с образованием спиртов с меньшей по сравнению с исходным алканом длиной углеродной цепи. Теоретические основы жидкофазного окисления алканов разработали Н. М. Эмануэль и Е. Т. Денисов — ученики Н. Н. Семенова [61; 62].

Твердофазное окисление (окислительная деструкция) характерно для старения полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и др.) под воздействием атмосферного кислорода [63].

Несмотря на разные условия протекания, все три перечисленных процесса являются радикально-цепными и, фактически, имеют единый механизм реакции.

Инициирование может быть осуществлено нагреванием (горением), действием O_2, перекиси, облучением (γ-лучи).

а) $R{-}R \xrightarrow{t^\circ} R^\bullet + R^\bullet$

Разрыв связи С–С, имеющей среднюю энергию 347,3 кДж/моль, становится возможным при 300–350 °С. Такой разрыв реализуется, во-первых, при воздействии открытого пламени (искра в цилиндре двигателя, горящая спичка и т. д.), во-вторых, после начала горения, когда высокая температура поддерживается высокой экзотермичностью процесса. Массовый разрыв связей С–С делает процесс горения лавинообразным, взрывным.

Разрыв С–С связей может быть осуществлен и жестким γ-облучением; так осуществляют радиационную сшивку полимеров в промышленности.

Прямое взаимодействие кислорода с алканом возможно в более мягких условиях. Такая реакция протекает (хоть и медленно) при 100–200 °С [62]:

б) $RH + O_2 \xrightarrow{t^\circ} R^\bullet + HOO^\bullet \qquad \Delta H = +176$ кДж/моль

Другие типы взаимодействий термодинамически менее выгодны:

$2RH + O_2 \longrightarrow 2ROH \qquad \Delta H = +300$ кДж/моль

$RH + O_2 \longrightarrow \overset{\bullet}{R}H^{\oplus} + \overset{\bullet}{O}_2^{\ominus} \qquad \Delta H = +980$ кДж/моль (*н*-бутан)

$RH + O_2 \longrightarrow R^{\oplus} + HO_2^{\ominus} \qquad \Delta H = +575$ кДж/моль (толуол)

Еще легче взаимодействие кислорода с алканом идет при облучении, например, УФ-светом. Кислород при облучении переходит в синглетное, более активное состояние (рис. 9.1):

$$\underset{\text{триплетный}}{O_2} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{синглетный}}{O_2^*}$$

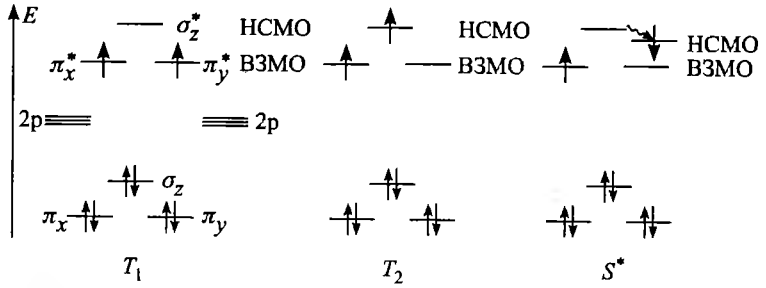


Рис. 9.1. Синглетное и триплетное состояние молекул кислорода:
T_1 — основное триплетное состояние, T_2 — возбужденное триплетное состояние, S^* — синглетное возбужденное состояние;
ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь ($МО^*_{разр}$),
НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь ($МО^*_{разр}$)
(орбитали 1s, *1s, 2s и *2s не показаны)

Синглетный кислород способен далее при взаимодействии с алканом образовать гидроперекись.

в) $RH + O_2^* \longrightarrow ROOH$

Такая реакция реализуется при светостарении полиолефинов, например, полиэтиленовой пленки на свету (парники). Гидроперекись далее реагирует с алканом с образованием двух радикалов R• и RO•, каждый из которых является инициатором цепи.

г) $RH + ROOH \longrightarrow R^\bullet + RO^\bullet + H_2O$

Последняя реакция может быть инициирована и добавлением перекисей:

д) $ROOR \longrightarrow RO^\bullet + {}^\bullet OR$

Реакции инициирования а), б), в), г), д) реализуются практически во всех случаях окисления органических соединений кислородом по связи С–Н при радикально-цепных реакциях.

Рост цепи далее в зависимости от инициатора протекает следующим образом:

е) $R^\bullet + O_2 \longrightarrow ROO^\bullet$

ж) $ROO^\bullet + RH \longrightarrow ROOH + R^\bullet$

Особенностью этого механизма является образование на данной стадии гидроперекиси ROOH, которая, в свою очередь, по реакции г) дает начало двум новым цепям. То есть *реакция значительно ускоряется продуктом реакции, такие реакции называют автокаталитическими, а цепные реакции — разветвленными.*

Обрыв цепи. Пероксидный радикал ROO• является ключевым при окислении алканов кислородом. Превращения этого радикала приводят к продуктам окисления:

$$2ROO^\bullet \longrightarrow ROOR + O_2$$

$$R{-}\underset{R}{CH}{-}OO^\bullet \longrightarrow R{-}\underset{R}{CH}{-}OOOO{-}\underset{R}{CH}{-}R \longrightarrow R_2C{=}O + O_2^* + R_2CHOH \quad \text{(сингл.)}$$

$$ROO^\bullet + H{-}\underset{|}{C}{-}OH \xrightarrow[-\,ROOH]{} {\sim}\underset{|}{\overset{\bullet}{C}}{-}OH + O_2 \longrightarrow HO{-}\underset{|}{C}{-}OO^\bullet \text{ и т. д.}$$

$$ROO^\bullet + -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2- \xrightarrow[-\,ROOH]{} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\bullet}{C}H- + O_2 \longrightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(OO^\bullet)- \text{ и т. д.}$$

$$\begin{cases} ROO^\bullet \longrightarrow R'CHO + HO^\bullet \\ HO^\bullet + RH \longrightarrow R^\bullet + H_2O \end{cases}$$

и т. д.

Другие активные радикалы также участвуют в обрыве цепи, образовании продуктов окисления:

$$R^\bullet + R^\bullet \longrightarrow R{-}R$$

$$R{-}\underset{O^\bullet}{\underset{|}{CH}}{-}R \longrightarrow R^\bullet + RCHO$$

$$R^\bullet + RO^\bullet \longrightarrow ROR$$

В результате таких реакций образуются разнообразные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, CO, CO_2, H_2O. Состав и скорость образования этих продуктов зависят от температуры, концентрации кислорода, фазового состояния алкана и т. д.

Из-за высокой скорости окисления алканов кислородом и цепного характера реакции ее контроль по скорости и продукту затруднен, однако в зависимости от технической задачи окисление может быть ускорено или заторможено. Ускорение, полнота сгорания ракетного топлива, например, достигается добавлением сильных окислителей, а замедление процесса окислительного старения полиолефинов — добавлением ингибиторов (стабилизаторов).

Контроль реакции окисления алканов по продукту затруднен тем, что окисленный продукт окисляется далее вплоть до образования CO_2:

Положение осложняется необходимостью применения сильных окислителей в жестких условиях вследствие инертности алканов к окислению. Например, алканы в стандартных условиях не окисляются такими сильными окислителями, как $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, хотя остальные члены ряда (кроме CO_2, естественно) окисляются, тем более при нагревании. Указанные окислители могут окислять как по радикальному, так и по ионному типу.

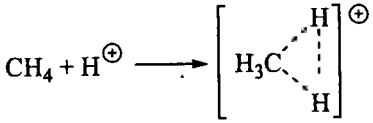
Технологический процесс окисления алканов до спиртов осуществляют кислородом каталитически в присутствии оксидов металлов (MnO_2 и др.). Механизм таких реакций до конца не выяснен, но не исключен гетерогенный катализ по ионному типу.

Влияние молекулярной массы (ММ) и разветвления цепи на реакции алканов и, в частности, на важнейшую — окисление — весьма существенно. Несмотря на схожесть механизмов реакции, скорость окисления алканов с увели-

чением ММ заметно снижается. Если в газовой и жидкой фазе (малые ММ) скорость реакции определяется фактически кинетическими факторами (число столкновений, энергии частиц и связей), то в твердой фазе (парафины, полиолефины) — диффузионными и кинетическими. В то же время типы, механизмы реакций, катализ, типы катализаторов практически остаются неизменными для алканов с разной ММ.

9.5.5. Реакции алканов ионного (гетеролитического) типа

Несмотря на неполярность связи C–H, под действием сильных кислот удается осуществить для алканов реакции ионного типа, приобретающие возрастающее значение в химии алканов. В 1968 году Дж. Ола впервые обнаружил катионы с пентакоординированным атомом углерода. Формально это можно представить как взаимодействие алкана в качестве донора пары электронов связи C–H с $H^{\oplus}$ в качестве акцептора с образованием трехцентровой двухэлектронной связи; например, фиксируемый в масс-спектрах метана катион метония:



метоний катион

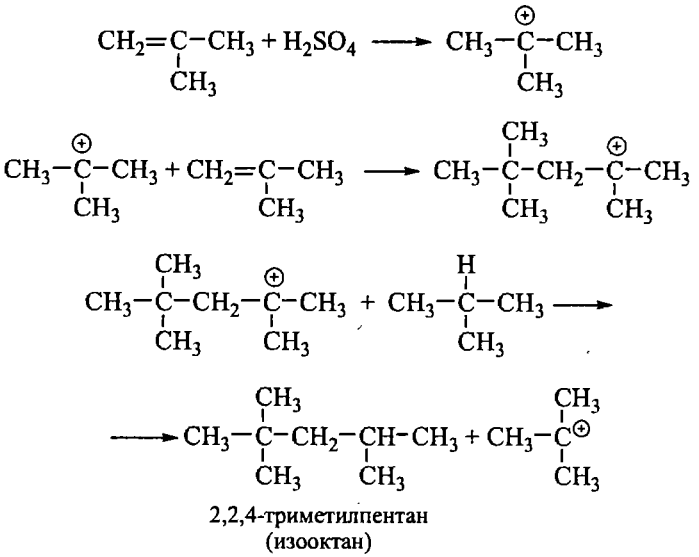
Этот катион образуется и при растворении метана в суперкислотах, например, в FSO_3H–SbF_5 [1 : 1] (Ола, 1965).

Алканы, имеющие связи водорода с третичным углеродом, в концентрированной серной кислоте претерпевают водородный обмен, в результате оптически активные алканы рацемизуются, то есть теряют оптическую активность (см. раздел 3.2.2) (Ингольд, 1936):

$$R_3CH + 2H_2SO_4 \longrightarrow R_3C^{\oplus} + SO_2 + 2H_2O + HSO_4^{\ominus}$$

$$R_3C^{\oplus} + R'_3CH \longrightarrow R_3CH + R'_3C^{\oplus}$$

Реакция водородного обмена реализуется и при промышленном синтезе изооктана (процесс Ипатьева, 1934) из смеси изобутан — изобутилен под действием 98%-ной H_2SO_4 при 4 °С в ионной цепной реакции:



2,2,4-триметилпентан
(изооктан)

Обрыв цепи происходит при взаимодействии карбокатиона с нуклеофилами $HSO_4^{\ominus}$, H_2O и др.

Важное техническое значение имеет изомеризация *н*-алканов в разветвленные алканы (изоалканы), осуществляемая в промышленности при нагревании их с хлоридом алюминия в присутствии каталитических количеств воды и алкена. Реакция, как и в предыдущем случае, имеет ионный цепной характер (см. раздел 9.6.4). Обрыв цепи реализуется при взаимодействии *втор*-бутилкатиона с $AlCl_4^{\ominus}$, H_2O, примесями, отщеплении $H^{\oplus}$.

Изомеризация *н*-алканов в изоалканы позволяет повысить качество бензина для двигателей внутреннего сгорания. В последние годы растет интерес к гетеролитическим реакциям алканов с участием металлорганических и металлогидридных катализаторов [64].

На рубеже XXI столетия показано (И. С. Ахрем), что суперэлектрофильные системы, содержащие полигалогенметаны и галогениды алюминия $CHal_4 \cdot nAlHal_3$, позволяют проводить реакции ионного типа алканов в мягких условиях. Среди осуществленных таким образом процессов — крекинг, изомеризация, окислительное сочетание, карбонилирование и т. д. [102, с. 29].

9.6. Нефть, продукты нефтепереработки

Нефть и природный газ — ценнейшее сырье, основа благополучия и процветания многих государств, в том числе и России, относятся к невозобновляемым природным ресурсам. Почему органическое вещество в природе накапливалось в виде нефти, природного газа именно в таком сочетании отдельных компонентов, где следует искать нефть, природный газ? Ответы на эти вопросы во многом связаны с происхождением нефти.

9.6.1. Происхождение нефти

Отметим две основные концепции происхождения нефти. Неорганические гипотезы разного типа — космические, вулканические, магматогенные, карбидная Д. И. Менделеева (1877), согласно которой возникновение нефти связано с взаимодействием карбидов металлов, в частности железа, с водой, проникающей вглубь Земли по разломам, — не получили широкого признания.

В настоящее время общепризнанным считается органическое происхождение нефти. Основным исходным веществом нефти считают планктон, обеспечивающий наибольшую биопродукцию в водоемах и накопление органического вещества сапропелевого типа в осадках. Главными факторами нефтеобразования являются длительное воздействие повышенных температур (выше 50 °С) и восстановительная среда. Источником водорода может служить вода, которая при взаимодействии с жидкой магмой, содержащей металлы, разлагается до водорода.

Восстановление органических веществ до алканов — наиболее инертных органических соединений, устойчивых

к воздействию кислот, оснований, кислорода, — объясняет состав нефти. Таким образом, нефть образуется и накапливается в пустотах, ловушках осадочных бассейнов. Извлеченная на поверхность нефть содержит воду, соли, попутный нефтяной газ, состоящий из низших летучих алканов, и подлежит разделению. Вода после очистки, обессоливания при необходимости обычно закачивается обратно в скважины для создания внутрипластового давления, увеличивающего извлечение нефти.

Попутный газ идет на переработку или сжигается в факелах. Утилизация ценнейшего сырья — попутного нефтяного газа — является важной экономической задачей комплексного, рационального использования природных ресурсов, экологически безопасной организации производства.

9.6.2. Первичная переработка нефти. Продукты перегонки нефти

Нефть после разделения транспортируют на заводы первичной переработки, которая заключается в фракционировании — разделении ее на фракции по температурам кипения. Обычно при прямой перегонке нефти выделяют следующие фракции:

газовая фракция (т. кип. до 40 °С) содержит C_1–C_5 алканы нормального и разветвленного типа;

бензин (т. кип. 40–180 °С) содержит углеводороды C_6–C_{10} разного строения: нормальные и изоалканы, циклоалканы, алкилбензолы. Используют бензин главным образом в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания и в авиации, растворителя;

керосин (т. кип. 180–230 °С) содержит углеводороды C_{10}–C_{12}, используется в основном в качестве авиационного, реактивного топлива [62];

легкий газойль (соляровое масло) (т. кип. 230–305 °С) содержит углеводороды C_{13}–C_{17}, используется в качестве дизельного топлива, а также для получения бензина путем крекинга;

мазут (т. кип. выше 305 °С) — остаток после прямой перегонки (при атмосферном или пониженном давлении) нефти, используют далее в качестве котельного топлива,

получения смазочных масел, более легких фракций крекинга. Обычно мазут составляет 40–50% от количества исходной нефти;

смазочные масла (т. кип. 305–515 °С) содержат углероды C_{18}–C_{38}, получают их вакуумной перегонкой мазута. Разделение по фракциям позволяет получить различные типы масел: моторные, реактивные, трансмиссионные, индустриальные, цилиндровые и др. *Гудрон* — остаток после вакуумной перегонки мазута — используют для деструктивных процессов, а после окисления — в качестве строительного и дорожного битума или как компонент котельного топлива.

9.6.3. Моторное топливо. Октановое число

Повышение мощности двигателя при малых габаритах чаще всего достигается увеличением степени сжатия горючей смеси в цилиндре. Однако в четырехтактовых двигателях с принудительным зажиганием при увеличении степени сжатия происходит детонация — чрезмерно быстрое воспламенение смеси. Это снижает мощность и приводит к преждевременному износу мотора. Мотор «стучит». На практике это происходит при использовании бензина более низкого качества по сравнению с предписанным по техническим условиям эксплуатации мотора.

Строение углеводорода оказывает самое существенное влияние на качество моторного топлива: чем более разветвлена углеродная цепь, тем бóльшую степень сжатия можно получить без детонации. За меру антидетонационных свойств (качества) моторного топлива принято «октановое число». В качестве стандарта хорошего моторного топлива используют 2,2,4-триметилпентан (изооктан), октановое число которого принято за 100, худшего — *н*-гептан с октановым числом, равным нулю. Например, октановое число моторного топлива (бензин А-93) соответствует свойствам смеси изооктана и *н*-гептана, в которой содержится 93% изооктана.

Повышение октанового числа моторного топлива может достигаться добавкой антидетонаторов (до 0,5%) — веществ, улучшающих антидетонационные свойства. В ка-

честве антидетонаторов используют уже долгое время тетраэтилсвинец (ТЭС, $Pb(C_2H_5)_4$), т. кип. 202 °С. Однако бензин с добавкой ТЭС (этилированный бензин) и продукты его сгорания очень токсичны, экологически опасны.

Замена ТЭС на известные в настоящее время нетоксичные и более эффективные антидетонаторы, например, метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$, циклопентадиенилпентакарбонилмарганец $C_5H_5Mn(CO)_5$, пентакарбонилжелезо $Fe(CO)_5$, метил-*трет*-бутиловый эфир является весьма актуальной, однако, к сожалению, новые антидетонаторы дороже ТЭС.

Ракетное и дизельное топливо, наоборот, должно обладать более легкой воспламеняемостью при сжатии его смеси с воздухом, поэтому углеводороды с нормальной цепью в данном случае являются наиболее ценными. За стандарт принимают цетан $C_{16}H_{34}$, «цетановое число» которого принимают за 100, для 1-метилнафталина оно равно нулю.

9.6.4. Вторичная переработка нефти. Крекинг

Значительный рост потребления легких фракций нефти, особенно бензина, все более жесткие требования к их качеству, потребности органического синтеза вызвали необходимость вторичной переработки нефти. Она связана, во-первых, с получением более легких углеводородов из тяжелых, во-вторых, с изменением структуры углеродного скелета. К вторичным процессам переработки нефти относятся различные типы крекинга, алкилирование, изомеризация, пиролиз, коксование и т. д.

В результате вторичных процессов переработки нефти наряду с моторными топливами получают исходные вещества для производства важнейших продуктов — синтетических каучуков, синтетических волокон, пластических масс, синтетических моющих средств, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, красителей, присадок и др.

Крекинг (от английского *crack* — растрескивать, ломать) осуществляют в бескислородной среде при нагревании до температуры выше 450 °С без или в присутствии катализатора, в атмосфере или без водорода. В зависимос-

от условий проведения крекинга образуются различные продукты (табл. 9-6).

Термический крекинг мазута, солярового масла при 0–550 °С и давлении 0,7–3,5 МПа дает смесь более легких алканов, алкенов, циклоалканов. Если бензин прямой перегонки содержит много нормальных алканов, то бензин термокрекинга — много алкенов. Оба типа бензинов получаются низкого качества (октановое число около 60) и требуют дальнейшей переработки путем риформинга.

Высокотемпературный крекинг низкого давления (несколько МПа) при 550–650 °С солярового масла приводит к образованию значительных количеств кокса (до 20%) и более легких углеводородов, перерабатываемых далее в моторное топливо.

Высокотемпературный крекинг при давлениях, близких к атмосферному, при 650–750 °С мазута, гудрона позволяет получать газ, содержащий до 50% алкенов (этилен, пропилен, бутилен) и ароматические углеводороды. Полученные продукты обычно используют в качестве сырья в органическом синтезе.

Каталитический крекинг обычно протекает при температуре на 40–70 °С ниже термического, при более низком давлении (0,2–0,3 МПа) и только в газовой фазе. Ранее в качестве катализатора использовался хлористый алюминий (Н. Д. Зелинский), в настоящее время — алюмосиликаты.

Преимущества каталитического крекинга по сравнению с термическим: больший выход бензинов и их более высокое октановое число (до 85) за счет повышенного содержания изоалканов (до 50%), попутное удаление серы из побочных продуктов (обессеривание) и более ценный состав газов крекинга (больше C_3–C_4 фракции). В качестве сырья для каталитического крекинга обычно используют соляровое масло, из которого получают до 40% бензина, 20% газа, кокса.

Риформинг — процессы каталитического крекинга с одновременным каталитическим облагораживанием низ-

Таблица 9-6

Крекинг нефти и нефтепродуктов

Тип крекинга	Температура, °С	Давление, МПа	Объект переработки	Катализаторы	Продукты крекинга	Примечание
Термический	450–550	0,7–3,5	Мазут, соляровое масло	–	Бензин	Высокое содержание алкенов. Октановое число ~ 60
Высокотемпературный низкого давления	550–650	0,7–3,5	Соляровое масло	–	Кокс (до 20%), легкие углеводороды	
Высокотемпературный при атмосферном давлении	650–750	~ 0,1	Мазут, гудрон	–	Алкены (этилен, пропилен, бутены — до 50%, арены)	Сырье в органическом синтезе
Каталитический	400–500	0,2–0,3	Соляровое масло	$AlCl_3$, алюмосиликаты	Бензин (~ 40%), газы (20%), кокс (6%)	Изоалканы (октановое число 85)
Риформинг						
а) гидроформинг (в присутствии H_2)	350–450	3–14	Бензин (низкосортный), мазут, соляровое масло	Оксиды и сульфиды Mo, Ni на алюмосиликатах	Бензин (до 70% на нефть)	Повышение качества бензина (изоалканы)
б) платформинг	350–450	~ 3	Бензин (низкосортный)	Pt, Pd (менее 1%) на Al_2O_3, алюмосиликатах	Бензин с октановым числом выше 90	Изомеризация, дегидроциклизация, ароматизация

тановых бензинов, осуществляют с использованием чных катализаторов. Широкое распространение полу- два варианта риформинга — гидроформинг (гидро- инг) и платформинг. Основной целью риформинга яв- ся получение высококачественных бензина, керосина.

Гидроформинг (каталитический крекинг в присутствии рода) осуществляют при температурах 350–450 °С, нении водорода 3–14 МПа. Катализаторами являются ды и сульфиды Mo, Ni на алюмосиликатах. Примене- водорода обеспечивает гидрирование на катализаторе окомолекулярных и сернистых соединений с последую- их распадом, гидрирование алкенов. В качестве сырья т быть использованы как тяжелые фракции нефтепере- и, так и низкосортный бензин. Выход светлых (легких) уктов достигает 70% (в пересчете на нефть), значи- но снижается содержание алкенов, повышается качест- ензина.

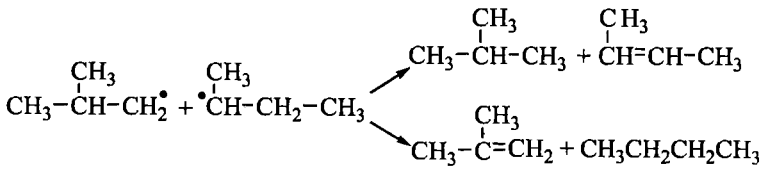
Платформинг — каталитический крекинг, осуществля- й с помощью палладия, платины (менее 1%) на оксиде иния, алюмосиликатах. Низкосортный бензин при форминге становится высокооктановым за счет про- ов изомеризации, дегидроциклизации, ароматизации. ультате этих процессов в составе бензина значительно чивается содержание алкилбензолов.

Химические превращения при крекинге

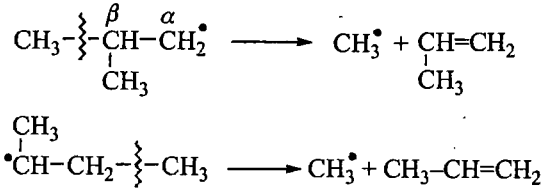
Химические превращения при крекинге носят сложный ктер, зависят от условий реакции. Термические методы работки нефти и нефтепродуктов имеют радикально- ой характер. При температурах выше 400 °С начинает- омолиз С–С связей (С–Н связь в алканах более проч- , в первую очередь — связей у третичного атома угле- как наиболее слабых.

Образовавшиеся алкилрадикалы далее участвуют в реакциях диспропорционирования, β-распада, рекомбинации. Некоторые из них представлены ниже.

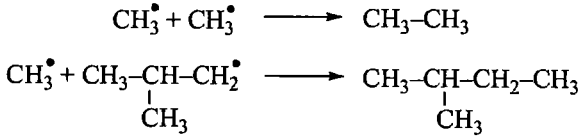
Диспропорционирование:



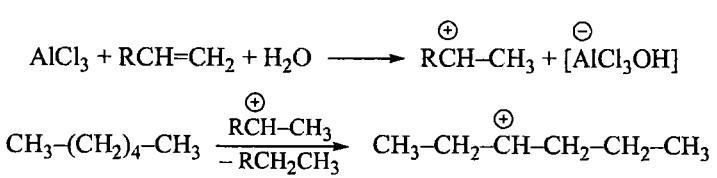
β-Распад:



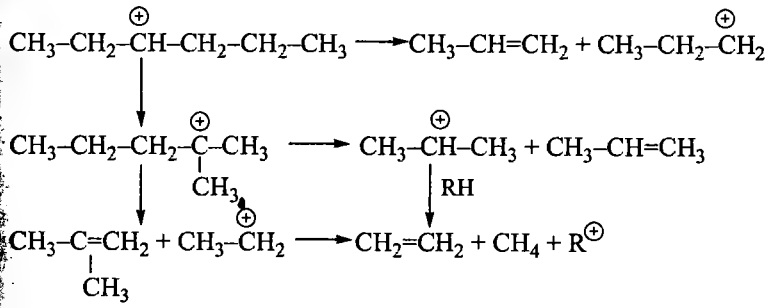
Рекомбинация:



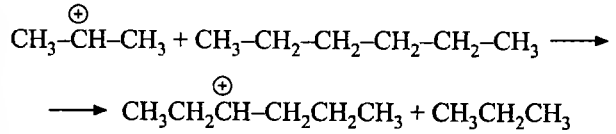
При каталитическом крекинге превращения также носят цепной характер, однако необходим источник инициирующего карбокатиона, например, небольшая добавка алкенов и следов влаги. Катализаторы кислотного типа, отщепляя гидрид-ион ($H^{\ominus}$), генерируют карбокатионы.



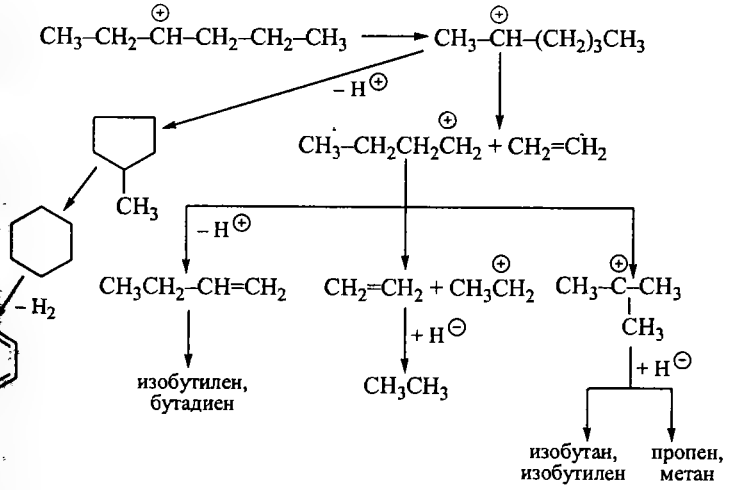
Распад и изомеризация карбокатиона идут следующим образом:



Взаимодействие изопропилкатиона с исходным гексаном дает рост цепи:



Возможны и другие превращения карбокатиона:



Обрыв цепи идет за счет взаимодействия карбокатионов $\overset{\oplus}{R}CH-CH_3$ с $[\overset{\ominus}{A}lCl_3OH]$ и т. д. Реакции циклизации, дегидроциклизации,

расширения цикла, дегидрирования характерны для Pt, Pd катализаторов.

9.6.6. Синтетическое моторное топливо

Нефть и природный газ, как невозобновляемые природные ресурсы, по прогнозам могут быть исчерпаны в первой половине XXI века. Альтернативным источником получения органического жидкого моторного топлива, сырьевой базой органического синтеза должен стать уголь. Способы получения синтетического моторного топлива на основе угля развивались интенсивно в первой половине XX века в Германии, богатой углем, но не имевшей собственной нефти и газа и вынужденной заниматься этой проблемой. После некоторого затишья разработка, анализ и внедрение оптимальных методов получения углеводородов из угля станут, несомненно, одной из важнейших, актуальных и стратегических задач XXI века в области химии.

9.6.6.1. Гидрогенизация угля (процесс Бергиуса)

Метод деструктивной гидрогенизации угля, разработанный в 1924 г. Бергиусом (концерн «Фарбениндустри»), был осуществлен им в крупных масштабах в 1927 г. на заводах Лейна. При высоких температурах (400–500 °C) ископаемые угли расщепляются, идет крекинг. В присутствии водорода и катализаторов продукты крекинга, содержащие непредельные и ароматические углеводороды, гидрируются с образованием жидких алканов.

Процесс осуществляют в две стадии. Сначала тщательно измельченный уголь смешивают с тяжелыми маслами до образования пасты, добавляют железный катализатор и гидрируют под давлением 25–70 МПа. Образовавшийся продукт перегоняют и фракции с т. кип. выше 325 °C (тяжелые масла) вновь подвергают гидрогенизации. Более низкокипящие продукты гидрирования превращают в бензин, пропуская их над катализатором ($Mo–Zn–Mg–Al_2O_3$ или $WS_2–NiS–Al_2O_3$) при температуре 400 °C и давлении 20–30 МПа. Процесс непрерывный. Из 3,6 тонны угля по-

лучают 0,8 тонны бензина и дизельного топлива, а также 0,2 тонны сжиженного газа. В 1943 г. в Германии было получено этим методом около 4 млн тонн бензина, но этот метод не мог экономически конкурировать с получением моторного топлива из нефтяного сырья, и производство моторного топлива из угля было прекращено. Однако в последние годы этому методу уделяется большое внимание в связи с перспективой переориентации химической промышленности на угольное сырье в будущем.

9.6.6.2. Синтез Фишера – Тропша

В 1902 г. Сабатье, пропуская над мелкораздробленным никелем смесь оксида углерода и водорода, получил метан:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[250\ ^\circ C]{Ni} CH_4 + H_2O$$

Исследуя эту реакцию, Фишер и Тропш в 1923 г. получили смесь углеводородов, состоящую в основном (на 70%) из *н*-алканов. Реакция идет при 200 °C, давлении 1–1,5 МПа, над катализаторами, содержащими восстановленные никель, кобальт и железо на кизельгуре. Реакция, возможно, идет с промежуточным образованием карбена, который далее при полимеризации и дает *н*-алкан:

$$CO + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Co} CH_2{:} + H_2O$$

$$CH_2{:} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

На основе процесса Фишера – Тропша фирмой «Рурхеми» было построено восемь заводов, производивших 600 тысяч тонн бензина в 1944 г. Однако, как и процесс Бергиуса, этот способ получения моторного топлива был экономически неконкурентоспособен с обычными процессами на основе нефти, но в настоящее время интерес к нему также быстро растет.

9.6.6.3. Синтез алканов на основе метанола

Модификацией процесса Фишера – Тропша является синтез алканов через промежуточное получение метанола

(процесс Mobil Oil). Смесь CO и H_2, называемую синтез-газом (генераторным газом), получают газификацией угля при высоких температурах (1000–2000 °C) в присутствии окислителей (O_2, воздух, водяной пар, CO_2). Газификации обычно подвергают низкосортные угли с большим содержанием балласта (минеральные примеси, влага), в результате образуется высококалорийное топливо, достаточно чистое экологически (при сжигании идет незначительное загрязнение окружающей среды). Однако основной областью применения синтез-газа является органический синтез. На основе синтез-газа получают метан, высшие алканы (процесс Фишера – Тропша), парафины, изоалканы, алкены, высшие спирты и т. д. Однако самым крупнотоннажным является производство метанола (в год более 20 млн тонн в мире).

Превращение метанола в высокооктановое топливо осуществляют на цеолитах в псевдоожиженном слое катализатора или одноступенчато в трубчатых реакторах (Lurgi-L).

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

$$CH_3OCH_3 \xrightarrow{\text{цеолит}} C_nH_{2n+2} + H_2O$$

Процесс Mobil Oil более эффективен по сравнению с процессом Фишера – Тропша (62% против 58%), а получаемый бензин дешевле (15,6 цента за литр против 20,7).

9.7. Препаративные способы получения алканов

Нефть и природный газ как источники алканов имеют тот недостаток, что алканы выделяются при различных типах переработки в виде смеси. Выделение из таких смесей индивидуальных соединений представляет собой трудную задачу, особенно с ростом числа атомов углерода, так как при этом резко возрастает количество структурных изомеров, а различия в физических свойствах становятся все меньше.

Известные методы разделения, такие, как перегонка, фракционная кристаллизация с мочевиной (образование аддуктов с *н*-алканами), молекулярные сита (пропускают алканы), становятся неэффективными для тяжелых алканов. По этой причине для получения определенных алканов используются синтетические методы.

Препаративные методы получения алканов можно разделить на две большие группы: с сохранением углеродного скелета исходного соединения; с изменением углеродного скелета.

1. Синтезы с сохранением углеродного скелета

К этим способам относятся методы восстановления самых других классов органических соединений в алканы. Каждый класс требует специфических условий реакции и соответствующего восстановителя, все определяется реакционной способностью восстанавливаемой группы. Так, если алкены и алкины легко гидрируются каталитически (мелкораздробленные никель, платина, палладий), то магнийорганические соединения легко восстанавливаются уже при контакта с водой:

$$R–CH=CH–R' + H_2 \xrightarrow{Ni} R–CH_2–CH_2–R'$$

$$RMgCl + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)Cl$$

Более подробно реакции восстановления рассмотрены в следующих разделах.

2. Синтезы с изменением углеродного скелета

Удлинение углеродной цепи можно осуществить по **реакции Вюрца**. Открытая Ш. Вюрцем в 1855 г., исследованная П. П. Шорыгиным, она используется для получения низших алканов, так как низшие образуются с низкими выходами. Взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим **натрием** дает в качестве основного продукта алканы, побочного — алкены, с промежуточным образованием натрийалкила:

$$C_2H_5Br + Na \longrightarrow C_2H_5Na + NaBr$$

$$C_2H_5Na + CH_3CH_2Br \xrightarrow{S_N2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$C_2H_5Na + HCH_2CH_2Br \xrightarrow{E2} C_2H_6 + C_2H_4 + NaBr$$

Однако современные исследования не исключают радикального характера реакции через промежуточное образование анион-радикала:

$$RX + Na \longrightarrow RX^{\ominus\bullet} + Na^{\oplus}$$

$$RX^{\ominus\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + X^{\ominus}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R{-}R$$

Помимо рекомбинации возможны β-распад, диспропорционирование. Исключительно высокая реакционная способность натрийорганических соединений затрудняет исследование механизма этой реакции и контроль процесса, особенно в случае низших алканов.

Препаративное значение реакция Вюрца имеет для получения симметричных алканов.

Реакция Кольбе (1849 г.) также позволяет получать симметричные алканы через промежуточное образование радикалов при электролизе натриевых или калиевых солей карбоновых кислот:

$$CH_3CH_2CH_2COONa \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2COO^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

$$CH_3CH_2CH_2C(=O)O^{\ominus} \xrightarrow{-\bar{e}} CH_3CH_2CH_2C(=O)O^{\bullet}$$

$$CH_3CH_2CH_2C(=O)O^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{\bullet} + CO_2$$

$$CH_3CH_2CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

Укорочение углеродной цепи происходит при декарбоксилировании карбоновых кислот (реакция Дюма). При

нагревании солей карбоновых кислот (щелочных или щелочноземельных металлов) с гидроксидами натрия, бария, натронной известью (NaOH + CaO), алкоголятами натрия идет отщепление CO_2 с образованием алкана, содержащего на один атом углерода меньше, чем исходная кислота:

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Этот удобный препаративный метод получения метана можно осуществлять и в школьной химической лаборатории.

9.8. Экологическое послесловие

Загрязнение алканами атмосферы, почвы, водоемов, подземных вод в значительных масштабах происходит при добыче нефти, газа, транспортировке жидких и газообразных углеводородов, переработке, производстве, применении углеводородов. Рассмотрим кратко некоторые аспекты данной проблемы.

Экология почвы. Наиболее крупными источниками загрязнения почвы углеводородами являются нефтеразведка, нефтедобыча, транспортировка нефти и нефтепродуктов, утечка при их применении и хранении. Вредное влияние нефтепродуктов на состояние и продуктивность почв связано с образованием на поверхности газонепроницаемой пленки, губительной для растительного и животного мира. Особую опасность представляют загрязнение и нарушение верхнего слоя почв северных территорий, что обусловлено очень медленной скоростью их естественного восстановления. Поскольку сейчас основными районами добычи нефти и газа в России стали северные территории, именно проблема экологии почв для России наиболее актуальна.

Профилактика и борьба с загрязнением почв связана, в первую очередь, с жестким контролем организационно-технических мероприятий: предварительное устройство территорий скважин, нефте-, газопроводов, организация хранения и уничтожения загрязненных масс, контроль технического состояния нефте-, газопроводов во избежание повреж-

дений (примером является катастрофа, связанная с повреждением нефтепровода в районе Усинска), нормативный контроль эксплуатации скважин, установок переработки, розлива нефти, применения нефти и нефтепродуктов.

Экология водоемов, подземных вод. Основные источники загрязнения — добыча нефти (морские промыслы), транспортировка нефти и нефтепродуктов (примерами экологических катастроф являются загрязнения моря и морских побережий Персидского залива во время войны Ирака с Кувейтом и США, гибель танкеров у побережья Аляски и в Ла-Манше), промышленные стоки (промывка танкеров, емкостей), технологии очистки промышленных стоков, связанные с закачкой их в подземные горизонты.

Профилактика и борьба с загрязнениями водоемов и подземных вод включает следующие организационно-технические мероприятия: устройство очистки промышленных стоков механическими, химическими, биологическими методами, отведение специальных мест хранения и очистки промышленных стоков, ужесточение контроля за соблюдением промышленных технологий и правил эксплуатации транспортных средств и установок.

Экология атмосферы. Проблема загрязнения атмосферы в отличие от проблемы загрязнения почв, водоемов, подземных вод носит глобальный характер и в настоящее время представляется наиболее сложной. Основными источниками загрязнения атмосферы являются: выделение углекислого газа в результате сжигания углеводородов, что ведет к появлению парникового эффекта на Земле, то есть общему потеплению климата, а также поступление газообразных углеводородов в атмосферу при газо-, нефтедобыче (природный и попутный газы), разрывах газопроводов, промышленных газообразных выбросах, испарениях при переработке, транспортировке, хранении, заполнении различных емкостей нефтью и нефтепродуктами, сушке лакокрасочных покрытий. Результатом появления легких углеводородов в верхних слоях атмосферы являются как парниковый эффект, так и, видимо, уменьшение озонового слоя, что может иметь отрицательные последствия для жизни на

Земле. Если проблема озонового слоя поддается решению путем применения комплекса организационно-технических и технологических (утилизация выбросов, попутных газов) мер, то проблема увеличения содержания диоксида углерода за счет процессов окисления, горения при уменьшении лесного покрова Земли требует глобального подхода и начинает тревожить человечество в масштабах всей планеты Земля.

Задачи и упражнения

1. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров гексана, гептана. Назовите их по систематической (IUPAC) и рациональной номенклатурам. Укажите число первичных, вторичных, третичных, четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

2. Предложите механизм реакции образования хлороформа ($CHCl_3$) при хлорировании метана.

3. Почему молекулярный кислород замедляет реакции хлорирования и бромирования алканов? Предложите механизм реакции.

4. Почему присутствие тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ позволяет снизить температуру реакции хлорирования алкана (в темноте) с 400 до 150 °С?

5. Каким будет ожидаемое соотношение продуктов монохлорирования и монобромирования изобутана при температуре до 100 °С? Почему при бромировании избирательность реакции выше?

6. Используя энергии разрыва связей, оцените вероятность следующего механизма реакции хлорирования метана:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{медленно}} CH_3^{\bullet} + HCl + Cl^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \xrightarrow{\text{быстро}} CH_3Cl$$

7. Рассчитайте ΔH для следующих реакций в газовой фазе при 25 °С:

а) $2CH_3CH_3 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$

б) $CH_3CH_3 + 3F_2 \longrightarrow CH_3F + CH_2F_2 + HF$

в) $CH_3CH_3 + H_2 \longrightarrow 2CH_4$

8. При взаимодействии метилхлорида и паров натрия при очень высокой температуре в токе водорода основным продуктом реакции является метан. Предложите механизм этой реакции.

9. Какие углеводороды образуются при нагревании смеси хлористого метила и хлористого этила с металлическим натрием (реакция Вюрца)? Предложите механизм этой реакции.

10. Какие углеводороды могут образоваться при электролизе (реакция Кольбе) смеси ацетата натрия CH_3COONa и пропионата натрия CH_3CH_2COONa? Предложите механизм реакции.

11. Сколько метана образуется при сплавлении 20 г безводного уксуснокислого натрия с избытком натронной извести (реакция Дюма)? Каким будет объем образовавшегося метана в нормальных условиях?

12. Напишите уравнение реакции нитрования по М. И. Коновалову 2,5-диметилгексана. Какие продукты мононитрования следует ожидать при этом? Предложите механизм реакции. Как изменится эта реакция, если ее проводить в газовой фазе при 450 °С?

13. Каких продуктов следует ожидать при термическом крекинге изопропилизобутилметана?

14. Предложите механизм реакции жидкофазного окисления 3-метилдодекана при ~ 150 °С:

а) кислородом воздуха;
б) кислородом воздуха в присутствии перекиси бензоила $(C_6H_5CO_2)_2$.

Каких продуктов окисления следует ожидать в обоих случаях?

15. Как протекает атмосферное старение полиэтилена на солнечном свету (полиэтиленовая пленка парников, например)?

16. Установите строение углеводорода C_8H_{18}, если он может быть получен по реакции Вюрца в качестве единственного продукта, а при окислении образуется третичный спирт.

17. При сжигании 15,38 г вещества было получено 36,51 г CO_2 и 18,78 г H_2O. Относительная молекулярная масса исследуемого вещества равна 74. Установите молекулярную формулу вещества.

X. Алкены

Соединения, имеющие двойные и тройные связи, называют ненасыщенными, непредельными. **Алкены** (или **олефины**) — ненасыщенные углеводороды, содержащие одну двойную связь.

10.1. Физические свойства алкенов

В гомологическом ряду этилена первые три члена — газообразные вещества, начиная с пентена — жидкости, высшие гомологи — твердые кристаллические тела. Физические свойства алкенов в основном сходны со свойствами соответствующих алканов, однако низшие гомологи этилена образуют более плотно упакованные молекулярные кристаллические решетки (из-за плоского строения участка двойной связи), что объясняет их более высокую относительную плотность по сравнению с соответствующими алканами. Чем выше молекулярная масса, тем меньше это различие. Сравните данные таблиц 9-5 и 10-1.

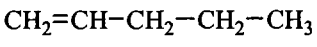
Таблица 10-1

Физические свойства некоторых алкенов

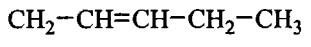
Название	Формула	Мол. масса	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
			плавления	кипения	
Этилен	$CH_2=CH_2$	28	–169,2	–103,7	0,570
Пропилен	$CH_3CH=CH_2$	42	–185,2	–47,7	0,514
Бутен-1	$CH_3CH_2–CH=CH_2$	56	–185,3	–6,3	0,595
Изобутен	$(CH_3)_2C=CH_2$	56	–140,3	–6,9	0,594
Пентен-1	$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2$	70	–165,2	+30,0	0,640
Пентен-2(*цис*-)	$CH_3CH_2–CH=CH–CH_3$	70	–151,4	+36,9	0,656
Гексадецен-1	$CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$	252	+17,6	+314,8	0,789

10.2. Строение алкенов

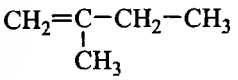
Появление π-связи в алкенах самым существенным образом меняет их строение и свойства по сравнению с алканами. Структурная изомерия алкенов значительно разнообразнее, чем у алканов, что связано со структурой углеродного скелета и положением двойной связи. Например, алкенам состава C_5H_{10} соответствуют структурные изомеры:



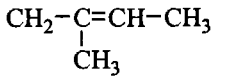
пентен-1



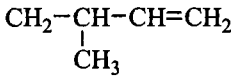
пентен-2



2-метилбутен-1



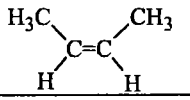
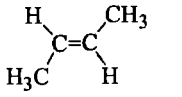
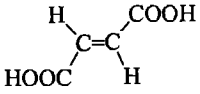
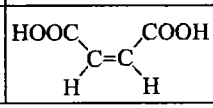
2-метилбутен-2



3-метилбутен-1

Таблица 10-2

Свойства *цис-*, *транс*-изомеров

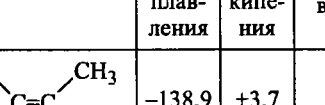
Соединение	Формула	Температура, °C		Растворимость в воде	Поведение при нагревании
		плавления	кипения		
цис-Бутен-2		–138,9	+3,7		
транс-Бутен-2		–105,5	+0,9		
Фумаровая кислота		300,0		1 : 150 при 16 °C	Малеиновый ангидрид при 230 °C
Малеиновая кислота		130,0		Очень хорошо	Малеиновый ангидрид при 160 °C

Варьирование двух признаков приводит к значительному увеличению числа структурных изомеров по сравнению с алканами. Невозможность в нормальных условиях свободного вращения вокруг двойной связи, как отмечалось ранее, приводит к появлению у алкенов геометрической (*цис-*, *транс-*) изомерии (см. раздел 3.2.1).

Геометрические изомеры, подобно структурным, отличаются как физическими, так и химическими свойствами. Сравните, например, свойства *цис-*, *транс*-бутенов-2, фумаровой и малеиновой кислот, являющихся геометрическими изомерами по отношению друг к другу (табл. 10-2).

Пространственные конформационные изомеры алкенов, как и в случае алканов, в нормальных условиях не могут быть выделены в индивидуальном виде.

Разнообразие типов связей в алкенах значительно выше, чем в алканах, как по способам образования, так и по физическим характеристикам (энергии, длине и т. д.). Например, в молекуле бутена-2 имеются связи:



Тип связи	Энергия разрыва связи, кДж/моль
$C–C_\sigma$	~ 347,3
$C–C_\pi$	~ 263,6
$C_{sp2}–H$	~ 439,3
$C_\alpha–H$	~ 326,4
$C_\beta–H$	~ 405,8

Очевидно, что химические свойства алкенов обусловлены прежде всего разрывом самых слабых связей, то есть $C–C_\pi$ и $C_\alpha–H$.

10.3. Химические свойства алкенов

Разрыв $C–C_\pi$ связи приводит к реакциям присоединения, а $C_\alpha–H$ — замещения, то есть наиболее характерными для алкенов являются реакции именно этих типов.

10.3.1. Реакции присоединения

В отличие от σ-связи электроны $C–C_\pi$ связи оказываются более доступными для атаки, поскольку они как бы «вытолкнуты» из области между двумя углеродами, образуя некую избыточную электронную плотность над и под плоскостью, в которой расположены оба углерода в sp^2-гибридном состоянии. Большая удаленность π-электронов от оси связи по сравнению с σ-электронами делает их более подвижными, более чувствительными к внешнему воздействию, то есть более поляризуемыми. По этим причинам следует ожидать, что $C–C_\pi$ связь легче подвергается воздействию частиц с недостаточной электронной плотностью, принимающих электроны, то есть электрофилов (кислот Льюиса), радикалов, карбенов. Таким образом, наиболее типичными для алкенов являются реакции электрофильного и радикального присоединения.

Процесс присоединения (механизм) может осуществляться двояким образом:

- синхронный, одностадийный механизм требует строгой ориентации четырех атомов друг относительно друга;
- асинхронный, многостадийный механизм не требует строгой ориентации двух молекул друг относительно друга.

10.3.1.1. Гидрирование алкенов (гидрогенизация)

Реакции синхронного присоединения энтропийно менее выгодны, и их удается осуществить, если взаимному ориентированию молекул можно поспособствовать. Такая ситуация реализуется в важных в прикладном отношении реакциях гидрирования-дегидрирования.

Предварительное изучение реакции гидрирования этилена показывает, что она должна быть экзотермичной, принципиально возможной:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

$$\Delta H = \overset{C-C_\pi}{263{,}6} + \overset{H-H}{263{,}6} - 2 \cdot \overset{C-H}{263{,}6} = -112{,}9 \text{ кДж/моль}$$

Однако опыт показывает, что в обычных условиях эта реакция не идет вследствие высокой энергии активации процесса. Понизить энергию и осуществить реакцию гидрирования удается в присутствии катализаторов (рис. 10.1).

Правда, одновременно с ускорением реакции гидрирования в равной степени ускоряется и обратная реакция дегидрирования, то есть катализатор способствует более быстрому установлению равновесия между исходными соединениями и конечными продуктами. Однако необходимо отметить, что в реакциях как гидрирования, так и дегидрирования применяют одни и те же катализаторы.

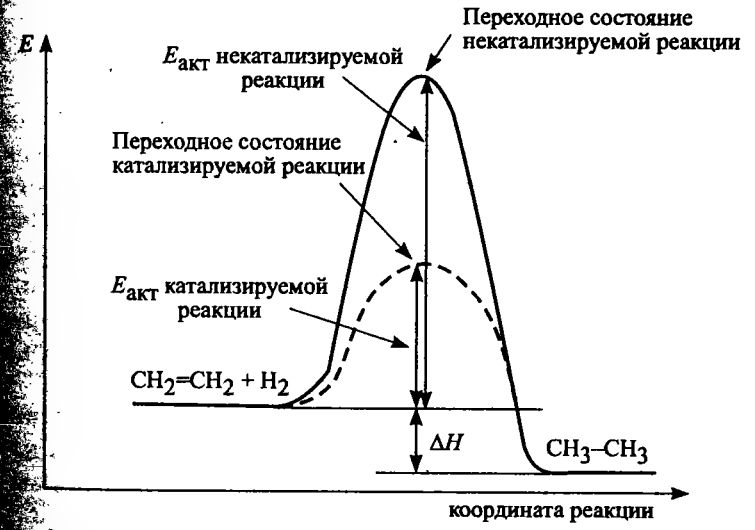


Рис. 10.1. Диаграмма потенциальной энергии реакции гидрирования этилена без и в присутствии катализатора

Используя разные условия реакции, изменяющие скорость процессов сорбции и десорбции исходных или конечных продуктов, удается осуществить процессы гидрирования или дегидрирования.

Обычно в качестве катализаторов гидрирования применяют тонкоизмельченные (для увеличения поверхности) металлы: платину, палладий, никель, родий, рутений. Так как эти металлы нерастворимы в органических растворителях, катализ является гетерогенным. Чаще всего используют катализатор Адамса (получают восстановлением оксида платины водородом *in statum nascendi*, то есть в момент появления) и никель Рэнея (получают действием на никель-алюминиевый сплав едким натром, при взаимодействии которого с алюминием выделяется водород и образуется трехмерная пористая структура — скелетный катализатор, насыщенный водородом). Хотя никель Рэнея значительно менее активен по сравнению с платиной или палладием, его часто используют, особенно для гидрирования при низких давлениях, так как он дешевле.

Взаимодействие этилена и водорода, например, с никелем на его поверхности приводит к образованию взаимно ориентированного состояния более низкой энергии вследствие частичного связывания π-электронов двойной связи и σ-электронов H–H связи вакантными орбиталями никеля (рис. 10.2). Адсорбция этилена и водорода «активирует» C–C$_\pi$ и H–H связи, то есть разрыхляет их, удлиняет (см. раздел 5.2.5), делает более активными. Взаимная ориентация позволяет реализовать синхронный механизм реакции. В отличие от этана этилен действительно экзотермично реагирует с поверхностью кристалла никеля (ΔH ~ 240 кДж/моль). Водород также образует комплекс с никелем (ΔH ~ ~ 120 кДж/моль). Образовавшийся в результате реакции этан десорбируется, освобождая место для следующей пары. Понятно, что в таком случае скорость реакции тем выше, чем больше поверхность катализатора.

Механизм синхронного присоединения подтверждается, например, *цис*-присоединением (*син*-присоединением)

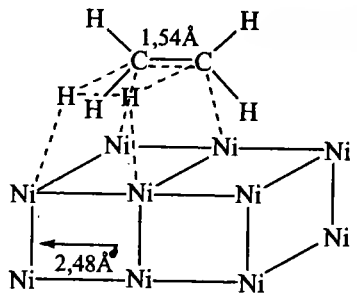
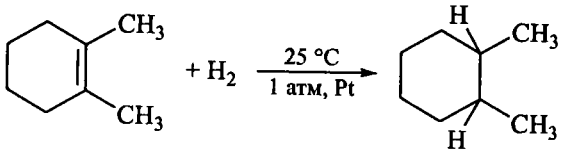


Рис. 10.2. Схема каталитического гидрирования

при каталитическом гидрировании 1,2-диметилциклогексена. В этом случае образуется в основном *цис*-1,2-диметилциклогексан:



1,2-диметилциклогексен — *цис*-1,2-диметилциклогексан

Если каталитическое гидрирование обычно осуществляют в избытке водорода (давление от 0,1 до 7,0 МПа) и при температурах 125–150 °C, то процесс дегидрирования, важный в процессах риформинга (см. выше), получения простейших алкенов (этилен, пропилен, бутилены, бутадиен, изопрен, стирол) — исходного сырья в промышленности пластических масс, синтетического каучука, — проводят при более высоких температурах (300–550 °C) и более низких давлениях (от менее 0,1 до 0,5 МПа).

Процессы гидрогенизации имеют важное техническое применение при риформинге нефтепродуктов, гидрогенизации жиров и др.

10.3.1.2. Гомогенное гидрирование алкенов

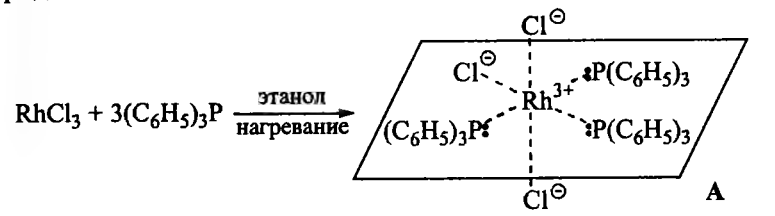
Структура тетракоординированного переходного состояния реализуется также в процессах гомогенного гидри-

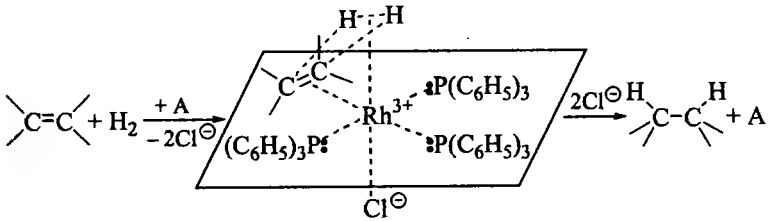
рования, которые получили интенсивное развитие в последние четыре десятилетия [64; 65; 66].

Гомогенное гидрирование алкенов в присутствии, например, металлокомплексного катализатора Г. Уилкинсона (Нобелевская премия по химии 1973 г.) осуществляют путем перевода металлического катализатора (предпочтительно родий, рутений) в растворимую в органических растворителях форму, что позволяет осуществлять реакцию гидрирования в мягких условиях, исключая побочные, нежелательные процессы изомеризации, разрыва C–C связей.

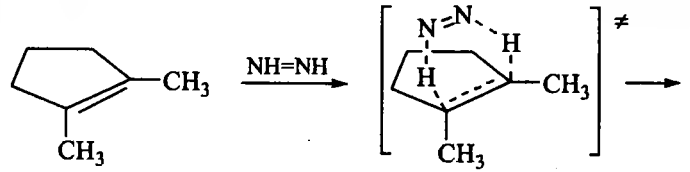
Катализатор Уилкинсона легко получают при взаимодействии в этаноле хлорида родия или рутения с трифенилфосфином, в результате которого образуется комплекс А.

Гидрирование изолированной C=C связи в присутствии родиевого комплекса идет при обычных температуре и давлении, причем взаимная ориентация алкена и H_2 с образованием тетракоординированного комплекса происходит за счет вытеснения двух лигандов ($Cl^{\ominus}$) алкеном и водородом.

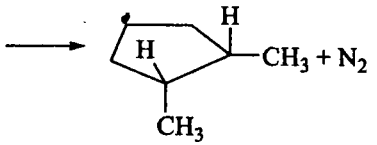




Восстановление с помощью диимина реализуется через синхронное присоединение посредством гексакоординированного переходного состояния, например, при гидрировании 1,2-диметилциклопентена:

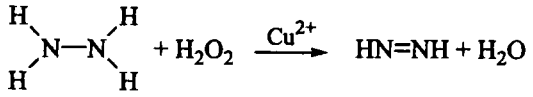


цис-1,2-диметилциклопентен



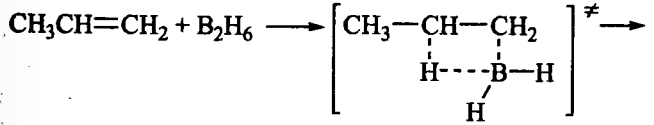
цис-1,2-диметилциклопентан

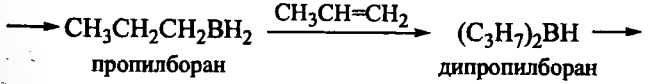
Диимин легко образуется при окислении гидразина пероксидом водорода в присутствии ионов Cu^{2+}:



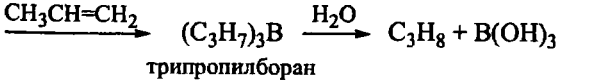
гидразин — диимин

Восстановление через органобораны. В качестве восстановителя при гомогенном гидрировании можно использовать и диборан B_2H_6. Переходное состояние в этом случае также тетракоординированное:





пропилборан — дипропилборан



трипропилборан

Алкилбораны далее легко разлагаются водой до алка-

Гомогенное гидрирование находит в настоящее время широкое применение в тонком органическом синтезе.

Рассмотренные реакции гидрирования являются редкими примерами синхронного присоединения к алкенам, которые удается осуществить в специфических условиях, со специфическими реагентами. Однако основная масса реакций присоединения алкенов относится к асинхронному типу.

10.3.2. Реакции электрофильного присоединения к алкенам

Электрофильные реагенты являются наиболее характерными атакующими частицами в реакциях алкенов, идущих по С–C_π связи.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в отличие от реакций гидрирования электрофильное присоединение осуществляется по асинхронному типу.

10.3.2.1. Бромирование алкенов

Рассмотрим типичную реакцию электрофильного присоединения к алкенам — реакцию бромирования этилена:

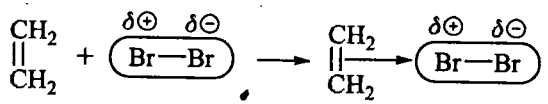
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{CH_2(Br){-}CH_2(Br)} \qquad \Delta H = -113 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку изменением энтропии в этой реакции можно практически пренебречь, очевидно, что она согласно эмпирическому правилу (см. раздел 9.5) принципиально возможна, а константа равновесия данной реакции заведомо больше единицы: $K \gg 1$.

Бромирование алкенов удается легко осуществить при комнатной температуре как в инертных, так и в полярных растворителях, например, в бензоле, CCl_4, этиловом спирте и др., в темноте, то есть в условиях, исключающих участие в реакции свободных радикалов.

Каков же механизм реакции электрофильного присоединения?

1. Под влиянием π-электронов двойной связи молекула брома поляризуется, и полученный диполь своим положительным концом реагирует с π-электронами, образуя неустойчивый π-комплекс:

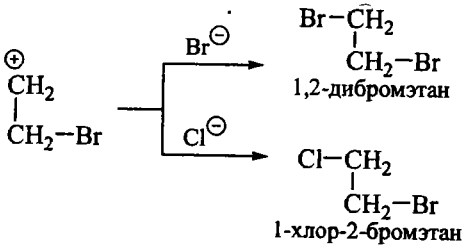


π-комплекс

2. Дальнейшая поляризация связи Br–Br с образованием ионной пары и ее разделением за счет сольватации ионов растворителем дает более прочную ковалентную связь С–Br. В результате π-комплекс трансформируется в карбокатион:

π-комплекс — карбокатион

3. Карбокатион далее реагирует с анионом $Br^\ominus$ или любым другим нуклеофилом, способным конкурировать с последним. Если в растворе содержится, например, $Cl^\ominus$, то в результате образуются:



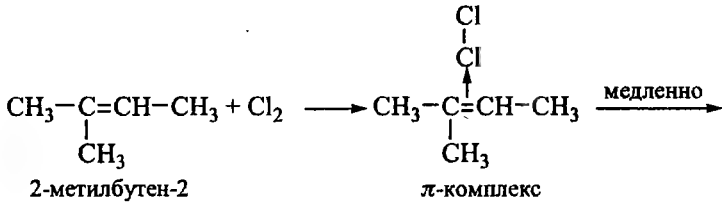
Таким образом, электрофильное присоединение к алкенам является многостадийным процессом, в котором лимитирующей, то есть самой медленной, является стадия образования карбокатиона, что подтверждено экспериментальными данными.

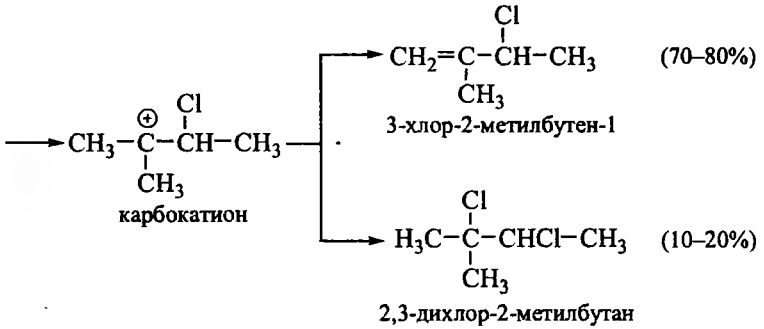
Доказательства механизма электрофильного присоединения к алкенам основаны на следующих фактах.

1. Образование смеси продуктов присоединения, если в растворе присутствуют другие нуклеофилы, как в приведенном выше примере бромирования этилена в присутствии $Cl^{\ominus}$.

Это свидетельствует об образовании промежуточного карбокатиона, атакуемого $Cl^{\ominus}$, и *исключает возможность синхронного присоединения* недиссоциированной молекулы Br_2:

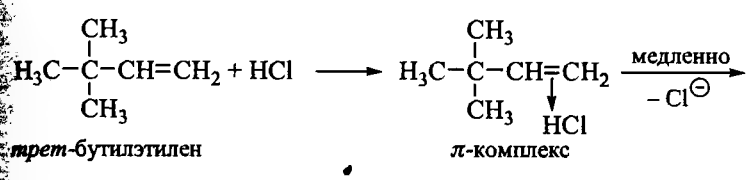
2. Образование непредельного галогеналкена в некоторых случаях при галогенировании алкенов:

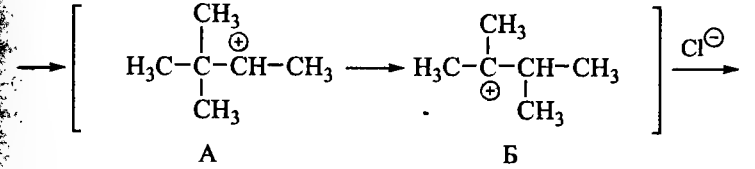


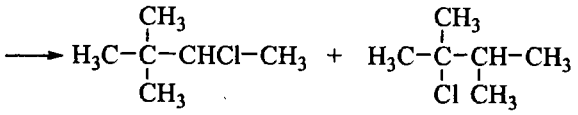


Объяснить преимущественное образование галогеналкена в данном случае можно стабилизацией карбокатиона путем выброса протона в реакциях отщепления *E*1 типа (см. главу XVI).

3. Образование смеси продуктов присоединения в результате перегруппировок карбокатионов.





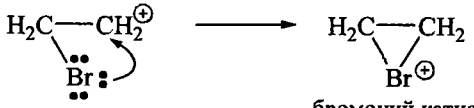


Преобладание продукта перегруппировки согласуется с промежуточным образованием более стабильного карбокатиона Б (см. 5.5.2).

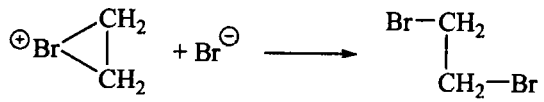
Перегруппировки являются характернейшим свойством карбокатионов и реализуются в многочисленных реакциях.

4. *транс*-Присоединение.

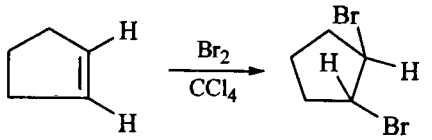
При бромировании этилена карбокатион, как это доказано в последние годы спектральными методами, имеет на самом деле мостиковое строение за счет перекрывания свободной p-орбитали sp^2-гибридизированного атома углерода с неподеленной парой электронов атома брома, образуя циклический ион бромония:



Атака нуклеофилом циклического бромоний катиона направлена на атом углерода с противоположной брому стороны, менее затрудненной взаимным отталкиванием атомов брома:



На примере бромирования этилена невозможно установить стереохимию процесса присоединения, так как любое присоединение (и *цис*-, и *транс*-) дает один и тот же продукт — 1,2-дибромэтан. В случае циклических алкенов удается получить доказательства *транс*-присоединения.

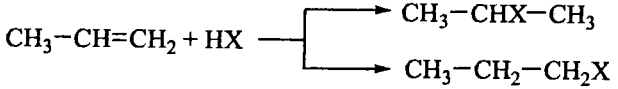


Однако образование циклического иона реализуется только с некоторыми реагентами. Реакции электрофильного присоединения к алкенам могут идти и через классические карбокатионы, например, с кислотами HX, и в других случаях.

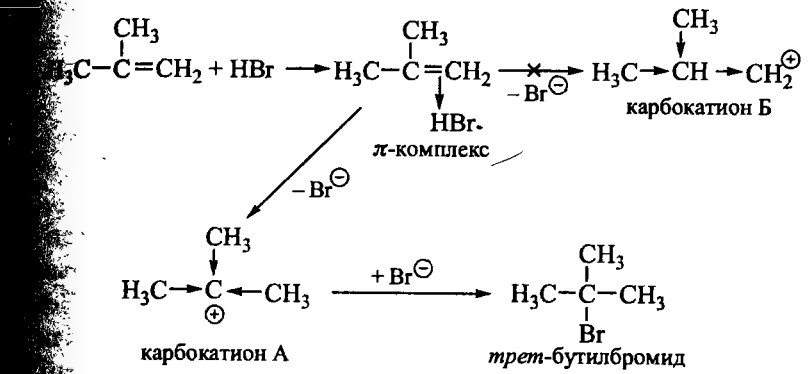
Циклический неклассический карбокатион, например, норборнильный, образуется в некоторых реакциях мостиковых бициклических углеводородов и их производных. В таких неклассических карбокатионах атом углерода становится пентакоординированным.

10.3.2.2. Направление электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова

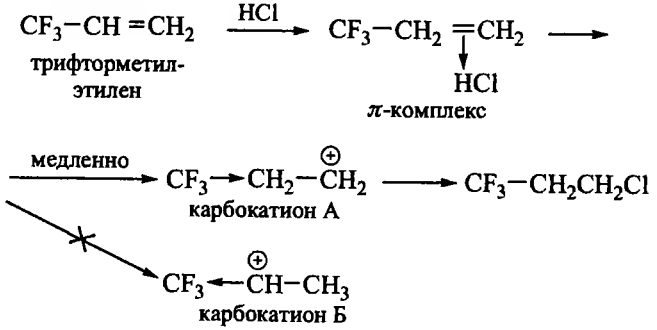
Присоединение реагентов типа HX к несимметричным алкенам идет по аналогичному бромированию механизму, но в данном случае возникает проблема направления присоединения.



В. В. Марковников в 1870 г. сформулировал **правило, согласно которому кислоты присоединяются к несимметричным алкенам таким образом, что водород кислоты присоединяется к атому углерода, несущему наибольшее число атомов водорода.** Это правило легко понять, если принять во внимание механизм реакции электрофильного присоединения, например:



Положительный конец диполя HBr ориентируется к атому углерода с наибольшей электронной плотностью, то есть концевому. Из двух возможных карбокатионов А и Б первый, несомненно, более устойчив (стабилизация за счет положительных индуктивных эффектов трех метильных групп) и образуется быстрее. В результате при электрофильном присоединении в основном образуется *трет*-бутилбромид. Следовательно, в современной трактовке правило Марковникова можно сформулировать следующим образом: **присоединение HX к алкену идет с образованием наиболее стабильного карбокатиона**. Правило Марковникова в такой формулировке объясняет редкие случаи электрофильного присоединения к алкенам против классически сформулированного правила Марковникова. Например, в реакции присоединения HCl к алкену с сильной электроноакцепторной группой образуется более стабильный карбокатион А, а протон присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода:



10.3.2.3. Примеры реакций электрофильного присоединения

Естественное предположение возможности присоединения к алкенам самых разнообразных электрофильных реагентов находит экспериментальное подтверждение. Необходимо, однако, помнить, что поляризация $C–C_\pi$ связи происходит в момент химической реакции, то есть реагент должен быть достаточно сильным электрофилом. Слабые электрофилы или, тем более, нуклеофилы должны быть «электрофилизированы» добавлением сильного электрофила (кислоты). Среди типичных реагентов отметим: галогены (Cl_2, Br_2, I_2), галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI), гипогалогениды (HOCl, HOBr), минеральные кислоты (H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 и др.), органические кислоты (CH_3COOH и др.), H_2O (кислотный катализ), спирты (кислотный катализ), галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот (кислотный катализ), алкены, алканы (кислотный катализ), ароматические углеводороды (кислотный катализ).

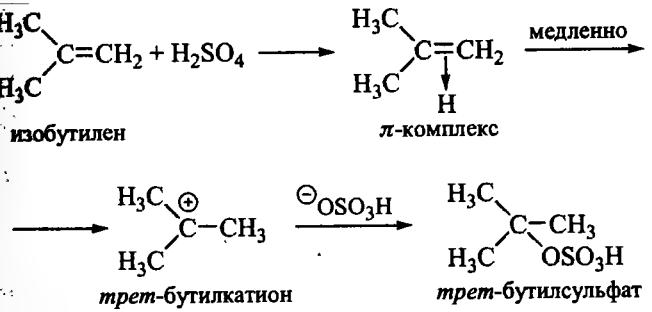
Галогенирование. Расчеты тепловых эффектов реакций галогенирования алкенов дают следующие результаты:

бромирование	$-\Delta H = -113$ кДж/моль,
хлорирование	$-\Delta H = -150{,}6$ кДж/моль,
иодирование	$-\Delta H = -37{,}7$ кДж/моль,
фторирование	$-\Delta H = -466{,}5$ кДж/моль.

Хотя все реакции галогенирования принципиально возможны, практически осуществить удается все, кроме фторирования. Эта реакция вследствие очень высокой экзотермичности не поддается контролю.

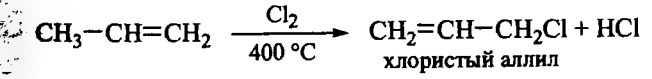
Легкость осуществления реакций галогенирования, например, бромирования, в обычных органических растворителях, таких, как хлороформ, четыреххлористый углерод, широко используют в аналитических целях для качественного определения наличия двойной связи в органических соединениях.

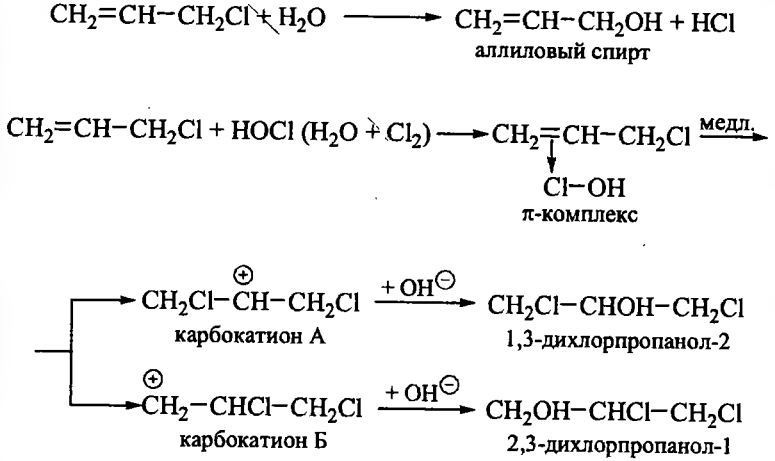
Присоединение кислот к алкенам. Механизм и особенности присоединения к алкенам рассмотрены выше. Отметим среди реакций этого типа взаимодействие с серной кислотой, которое лежит в основе важных технических процессов:



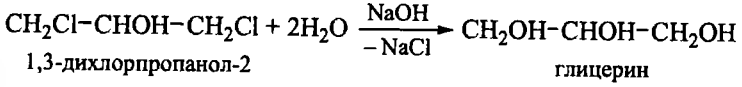
Реакция может идти дальше с образованием ди-(*трет*-бутил)сульфата.

Гипогалогенирование. Реакция гипохлорирования лежит в основе промышленного синтеза глицерина. Пропилен после превращения в хлористый аллил или аллиловый спирт подвергают действию хлорноватистой кислоты, которая взаимодействует по механизму электрофильного присоединения к алкенам.



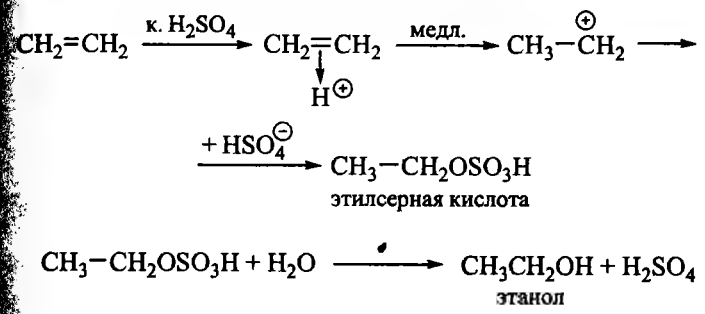


Акцепторное влияние двух атомов хлора приводит к образованию обоих карбокатионов А и Б и, соответственно, смеси дихлорпропанолов. Собственно глицерин получают щелочным омылением дихлорпропанолов:



Гидратация алкенов (присоединение воды). Вода является слабым электрофилом, и по этой причине ее прямое присоединение к алкенам осуществить не удается. Однако в присутствии сильных минеральных кислот в результате гидратации образуются спирты. Так получают синтетический этиловый спирт, техническую потребность в котором промышленность удовлетворяет гидратацией этилена, выделяемого из газов крекинга или продуктов пиролиза легких алканов (этана, пропана, бутана).

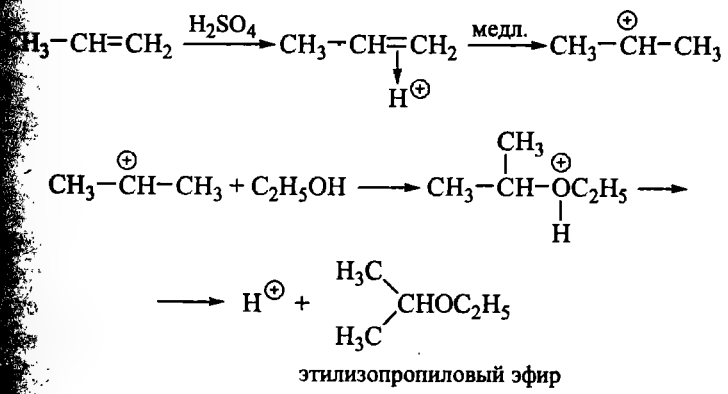
При сернокислотном методе пропусканием этилена через концентрированную серную кислоту получают этилсульфат (этилсерную кислоту), которая реагирует с водой, давая в итоге спирт и кислоту:



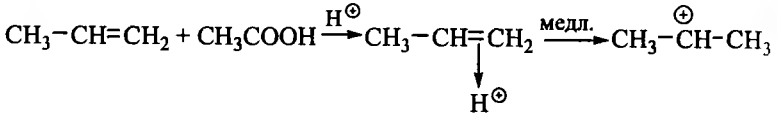
С фосфорной кислотой гидратация осуществляется под давлением. Спирт в данном случае образуется сразу при взаимодействии карбокатиона с водой.

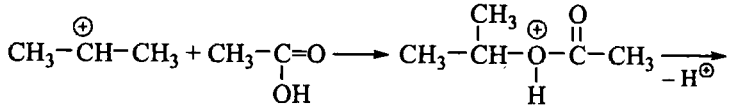
Реакцию гидратации можно осуществить и в газовой фазе — при высоких температуре и давлении. В качестве катализаторов обычно применяют оксид алюминия (Al_2O_3), хлористый цинк ($ZnCl_2$) и др. Гомологи этилена образуют вторичные и третичные спирты.

Образование простых эфиров. Присоединение спиртов к алкенам в присутствии сильных кислот приводит к образованию простых эфиров:



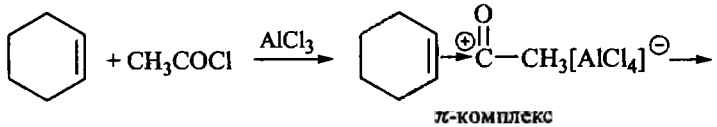
Образование сложных эфиров. Карбоновые кислоты реагируют с алкенами сложные эфиры. Реакция ускоряется сильными минеральными кислотами:



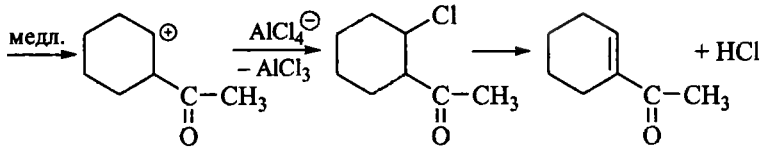


изопропилацетат

Взаимодействие с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот (реакция Дарзана). Алкены с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса дают продукт присоединения, который в зависимости от условий реакции далее превращается в непредельный кетон, насыщенный кетон и др.:



π-комплекс



карбокатион

Комплексы с переходными металлами. В качестве электрофильных реагентов наряду с обычными электрофилами могут быть использованы и ионы переходных металлов, которые известны как хорошие комплексообразователи. Особо прочные π-комплексы образуют ионы: $Cu^{\oplus}$, $Ag^{\oplus}$, $Ru^{\oplus}$, Pd^{2+}, Pt^{2+}.

В промышленности алкены из крекинг-газов выделяют с помощью раствора CuCl в аммиаке, а лучше — этаноламине.

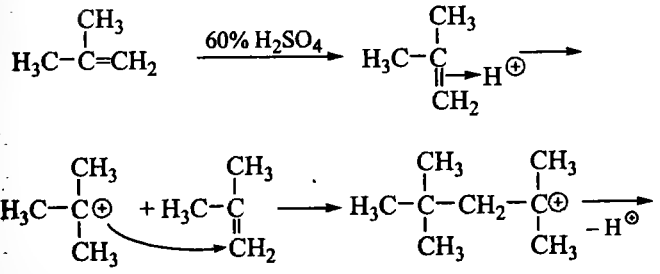
π-комплекс

Сорбция осуществляется при повышенном давлении, рбция — при пониженном.

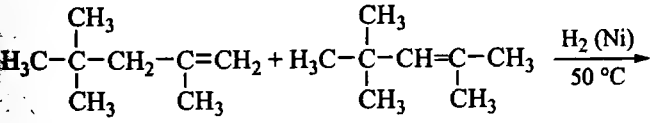
Алкилирование. Одной из важнейших в практическом е реакций алкенов является алкилирование — введеалкильной группы, которое может быть осуществлено ичными методами.

Синтез изоалканов — высокооктанового бензина — реован в промышленности в нескольких модификациях.

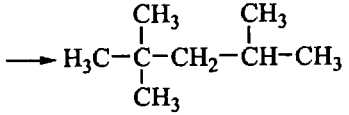
Сернокислотное алкилирование осуществляют действ 60%-ной серной кислоты на низшие алкены, выде- из газов крекинга или пиролиза пропан-бутановой ции.



карбокатион А



2,4,4-триметилпентен-1 2,4,4-триметилпентен-2



2,4,4-триметилпентан (изооктан)

трет-Бутилкатион реагирует с алкеном смеси (на схеме представлен один из вариантов). Стабилизация карбокатиона А отщеплением протона (вода прерывает процесс полимеризации) приводит к смеси алкенов, гидрирование которой дает изооктан.

Процесс, разработанный В. Н. Ипатьевым, в котором взаимодействие изобутилен-изобутановой смеси осуществляется в присутствии «твердой фосфорной кислоты» (фосфорная кислота на оксиде алюминия) или фторида бора, является примером катионоцепной реакции (см. раздел 9.5.5). Крупнотоннажное производство по этой схеме успешно реализовано самим Ипатьевым в США в 30-е годы.

Взаимодействие алкенов с аренами (ароматическими углеводородами) рассмотрено в главе XV.

10.3.3. Реакции радикального присоединения

Присоединение галогенов к алкенам можно легко осуществить в газовой фазе и по радикальному типу при освещении УФ-светом:

инициирование: $Br_2 \xrightarrow{h\nu} Br^\bullet + Br^\bullet$

рост цепи:
$$\begin{cases} Br^\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2^\bullet \\ BrCH_2{-}CH_2^\bullet + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br + Br^\bullet \end{cases}$$

Наряду с галогенами по радикальному типу удается присоединить к алкенам и галогеноводороды. Как показали Харраш и Майо, в присутствии перекисей присоединение бромистого водорода к алкенам идет против правила Марковникова, в отсутствии перекисей — по правилу Марковникова.

$H_2C{=}CH{-}CH_3 + HBr$ → $CH_3CHBrCH_3$ (2-бромпропан)

перекиси, 80% → $CH_3CH_2CH_2Br$ (1-бромпропан)

Механизм реакции радикального присоединения бромистого водорода к алкенам по Харрашу следующий:

инициирование:
$$\begin{cases} ROOR \longrightarrow RO^\bullet + {}^\bullet OR \\ RO^\bullet + HBr \longrightarrow ROH + Br^\bullet \\ RO^\bullet + HBr \not\longrightarrow ROBr + H^\bullet \end{cases}$$

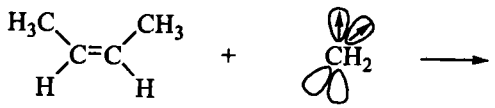
рост цепи:
$$\begin{cases} CH_3CH{=}CH_2 + Br^\bullet \longrightarrow CH_3\dot{C}H{-}CH_2Br \quad (\text{А}) \\ CH_3CH{=}CH_2 + Br^\bullet \not\longrightarrow CH_3CHBr{-}\dot{C}H_2 \quad (\text{Б}) \\ CH_3\dot{C}H{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br + Br^\bullet \end{cases}$$

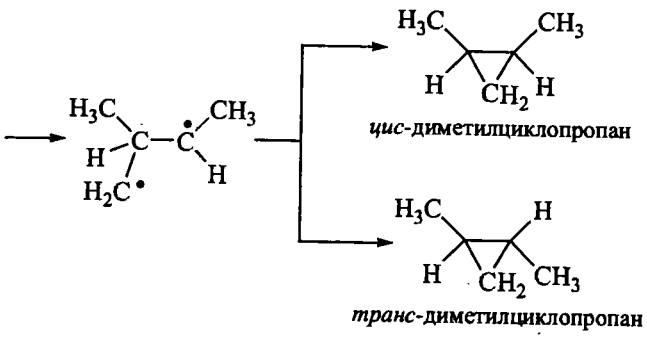
Из двух возможных радикалов А и Б в основном образуется первый, как более устойчивый. Таким образом, по аналогии с электрофильным радикальное присоединение к алкенам протекает через стадию образования наиболее стабильного радикала (см. раздел 5.5.1). Реакция Харраша характерна для HBr, идет с трудом с HCl и неизвестна для HF и HI. Если для HF присоединение термодинамически неблагоприятно, то для HI — наоборот. Тем не менее реакция присоединения HI не удается осуществить, поскольку здесь идет обратный процесс восстановления иодистым водородом алкилиодида, как это было показано в главе, посвященной алканам.

10.3.4. Реакции присоединения карбенов

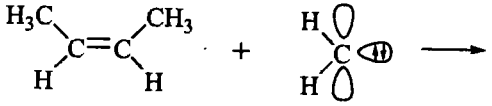
Реакционноспособные карбены присоединяются к двойной связи с образованием циклопропанового фрагмента. Механизм присоединения зависит от состояния карбена.

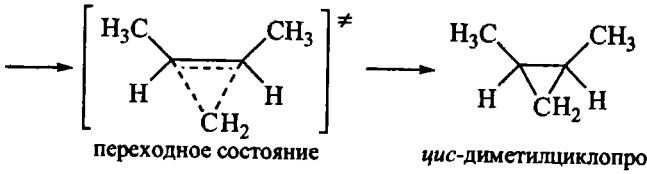
Если в триплетном состоянии карбен (промежуточный радикал) присоединяется по асинхронному типу, ступен-





то в синглетном состоянии присоединение идет по синхронному типу:





Таким образом, присоединение триплетного карбена дает смесь *цис*- и *транс*-продуктов, а синглетного — только *цис*-продукт.

Способы генерации, физические, химические свойства карбенов описаны в [32].

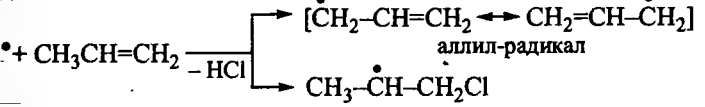
10.3.5. Реакции радикального замещения

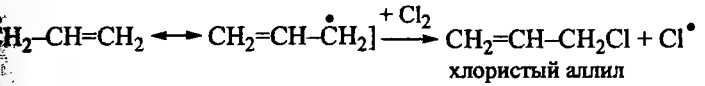
Алкены, имеющие C_α–H связь, легко вступают в реакции радикального замещения, что объясняется значительным ослаблением ее прочности по сравнению с обычными C–H связями.

Хлорирование пропилена при 400 °C, используемое промышленном синтезе глицерина, идет в первую очередь по C_α–H связи, так как в этих условиях реакция является термодинамически контролируемой, то есть идет с образованием более стабильной частицы, аллил-радикала, стабилизированного сопряжением с π-связью. При низких температурах идет кинетически контролируемая, как более быстрая, реакция радикального присоединения (при облучении УФ-светом):

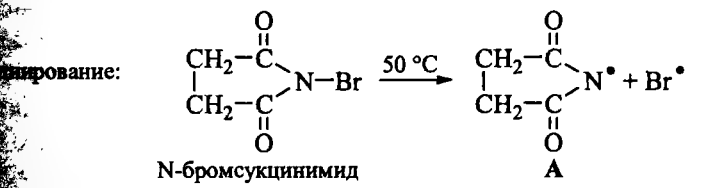
Инициирование: $Cl_2 \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$

Рост цепи:

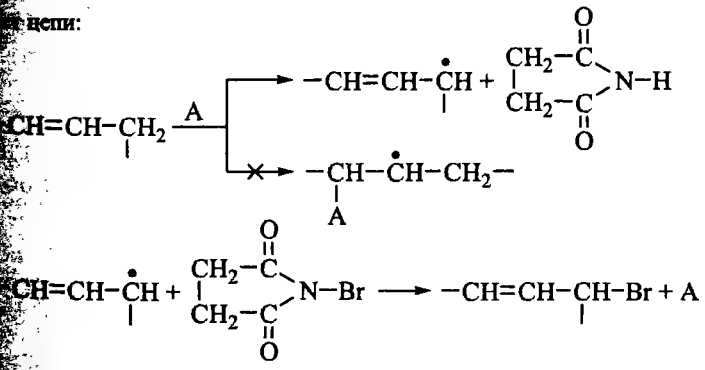




В 1942 г. Циглеру и Волю удалось осуществить бромирование алкенов по C_α–H связи при низких температурах в растворе CCl_4 действием N-бромсукцинимида:



Рост цепи:



Слабая связь N–Br легко разрывается уже при небольшом нагревании. Альтернативная реакция присоединения термодинамически менее выгодна:

$$\Delta H_{\text{замещ}} = -\overset{N-H}{389{,}1} + \overset{C_\alpha-H}{326{,}4} = -62{,}7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{присоед}} = -\overset{C-N}{292{,}9} + \overset{C-C_\pi}{263{,}7} = -29{,}3 \text{ кДж/моль}$$

10.3.6. Окисление алкенов

В отличие от алканов алкены легко окисляются. Глубина, направление окисления определяются типом окислителя и условиями проведения реакций.

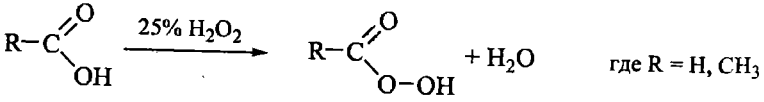
10.3.6.1. Автоокисление

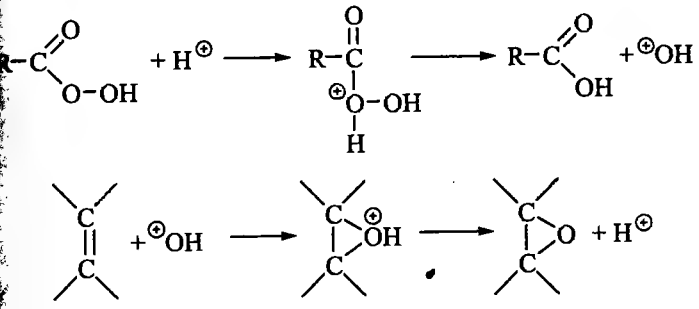
Окисление кислородом воздуха в нормальных условиях идет у алкенов по C_α–H связи. Типичными примерами такого окисления являются «прогоркание» природных жиров, содержащих глицериды непредельных кислот, «высыхание» олифы за счет образования поперечных C–C связей при рекомбинации радикалов по α-углероду, образующихся при окислении глицеридов полиненасыщенных кислот. Механизм реакции автоокисления рассмотрен в главе IX.

Подобный механизм автоокисления реализуется при хранении и использовании бензина, содержащего алкены. Накопление перекисей при окислении и горении такого бензина способствует преждевременной детонации при сжатии в двигателях внутреннего сгорания. Малая степень сжатия делает такой бензин низкооктановым.

10.3.6.2. Окисление до окисей

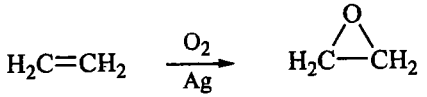
Окисление перекисью водорода в растворах органических кислот, обычно уксусной или муравьиной, идет по механизму электрофильного присоединения.





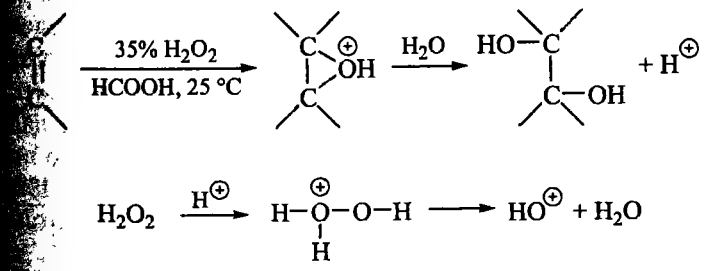
В этой реакции могут быть использованы и готовые кислоты, такие, как пер(над)бензойная, перфталевая и ругие пер(над)кислоты, в кислой среде (Н. А. Прилежаев, 09).

Окиси алкенов, в частности, окиси этилена, пропилена, иленов, получают в настоящее время промышленным особом — газофазным каталитическим окислением кислородом воздуха (катализатор Ag с добавками):



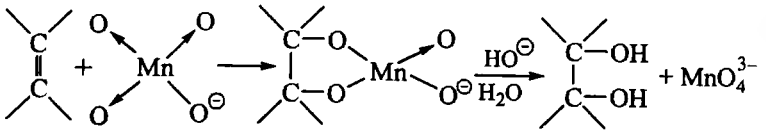
10.3.6.3. транс-Окисление до гликолей

Реакция окисления этого типа является, по существу, ложением и модификацией предыдущей реакции. Она проводится с теми же реагентами, но в более жестких условиях, при которых предварительно идет диссоциация H_2O_2:



10.3.6.4. цис-Окисление до гликолей

Окисление в мягких условиях перманганатом калия или тетраоксидом осмия (VIII) в нейтральной или слабощелочной среде приводит к *цис*-гликолям. Реакция идет через промежуточное образование циклического эфира, который при гидролизе и дает *цис*-гликоль:



Неустойчивый ион MnO_4^{3-} мгновенно окисляется ионом $MnO_4^{\ominus}$ в стабильный ион MnO_4^{2-}:

$$MnO_4^{3-} + MnO_4^{\ominus} \longrightarrow 2\,MnO_4^{2-}$$

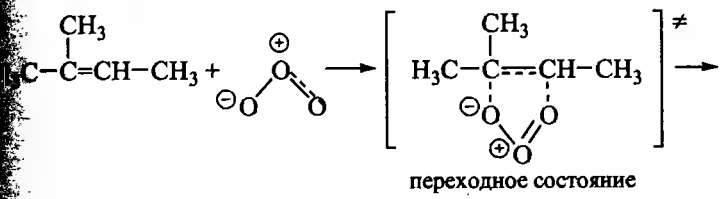
В слабощелочной среде наблюдается обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и выпадение осадка диоксида марганца (IV). Эта чувствительная реакция используется в качестве пробы на наличие двойной связи в органических соединениях (Г. Вагнер, 1885).

Аналогичным образом идет реакция окисления алкенов тетраоксидом осмия.

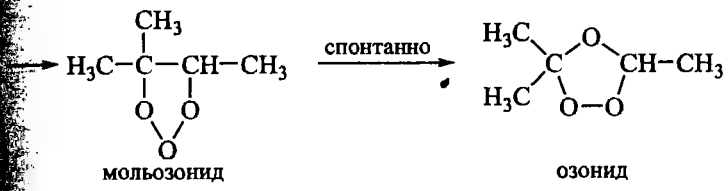
В промышленности гликоли, используемые в составе антифризов, получают гидратацией окисей алкенов (см. раздел 18.2).

10.3.6.5. Озонолиз алкенов

Характерной реакцией окисления алкенов является озонирование. Окисление озоном обычно идет в мягких условиях, с образованием альдегидов или кетонов, но при гидролизе промежуточного озонида в присутствии окислителя (окислительная обработка) образовавшийся альдегид далее окисляется до карбоновой кислоты. Эту реакцию часто применяют для установления строения алкенов (К. Харрис, 1904). Механизм реакции озонолиза мало изучен, однако считают, что озонолиз алкенов протекает по следующей схеме:



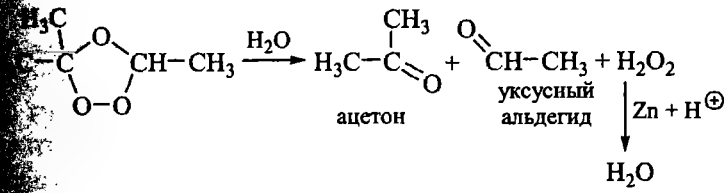
переходное состояние



мольозонид — спонтанно — озонид

Озониды сразу разлагают водой с восстановлением цинковой пылью в кислой среде.

Идентификация альдегидов и кетонов не представляет большого труда.

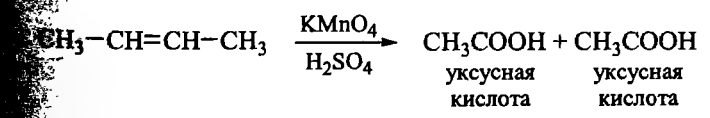


ацетон; уксусный альдегид

10.3.6.6. Глубокое окисление

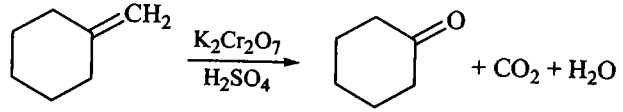
Строение алкенов устанавливают также, анализируя продукты глубокого окисления сильными окислителями, например, перманганатом калия, бихроматом калия, в кислой среде. В результате полного разрыва двойной связи образуются кетоны, карбоновые кислоты или диоксид углерода.

Пример 1:



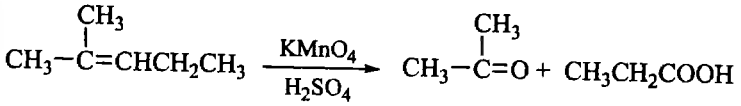
уксусная кислота; уксусная кислота

Пример 2:



метилен-циклогексан — циклогексанон

Пример 3:



ацетон — пропионовая кислота

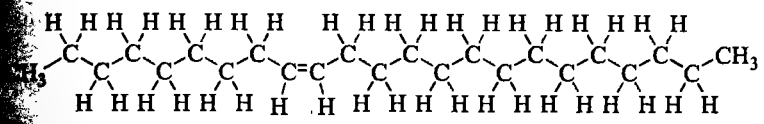
10.4. Практическое значение алкенов

Практическое значение алкенов связано с тремя основными обстоятельствами.

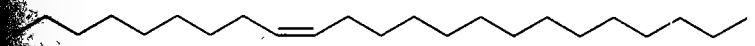
Во-первых, повышенная реакционная способность алкенов, как это было показано выше, позволяет использовать их в качестве исходных продуктов для получения самых разнообразных, необходимых в жизнедеятельности человека продуктов: галогеналканов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных, моторных топлив и т. д., то есть в качестве сырья для промышленности тонкого и основного органического синтеза. Переход химической промышленности на алкан-алкеновое сырье продуктов переработки нефти, как более экономичное энергетически, в 50–60-е годы XX столетия позволил передовым развитым странам мира совершить технологическую революцию.

Во-вторых, алкенами являются многие природные соединения растительного и животного происхождения, играющие важную биологическую роль. Отметим некоторые из них. Например, в состав растительных жиров входят ненасыщенные и полиненасыщенные кислоты (подробнее об их составе, свойствах, биологическом значении см. главу XXI).

некоторые алкены обладают свойствами, характерными для феромонов. Так, алициклический алкен *мускалур* (*цис*-трикозен-9) является половым аттрактантом самки домашней мухи (Musca domestica).

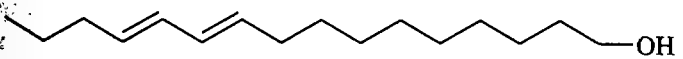


или



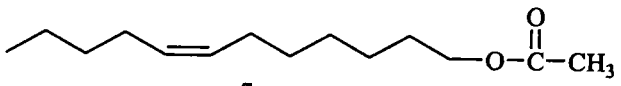
мускалур

Отвечающие за запах клетки настолько чувствительны, что буквально несколько молекул этого вещества привлекают самца. Вещества, которые в крайне малых концентрациях влияют на поведение животных, называются **феромонами**. С помощью феромонов, полученных синтетически, можно привлекать самцов, а затем их уничтожать. Феромоны являются достаточно простыми, с молекулярной массой 200–300, молекулами, обычно содержащими альдегидную (–CHO), сложноэфирную (–COOR), гидроксигруппу (–OH) или двойную связь в различных сочетаниях. Феромонами являются, например, половой аттрактант шелкопряда *бомбикол*, действующий при содержании в воздухе в концентрации до 200 молекул в мл, *гераниол*, привлекающий феромон рабочей пчелы (содержится в розах), *цис*-7-*додеценилацетат* — половой аттрактант капустной улитки:



бомбикол

гераниол



цис-7-додеценилацетат

В-третьих, алкены являются исходным сырьем для получения полиолефинов. Это одна из важнейших областей применения алкенов. Значение и масштабы мирового производства полиолефинов непрерывно растут. По этим причинам реакции полимеризации алкенов заслуживают отдельного рассмотрения.

10.5. Полимеризация алкенов. Полиолефины

Многократное повторение процессов алкилирования, в которых участвует один и тот же исходный алкен, должно привести к образованию алканов с большой молекулярной массой. Впервые эта идея была осуществлена в 1913 году В. Н. Ипатьевым на примере синтеза полиэтилена. Выдающийся русский химик, заложивший основы химической технологии в области процессов гетерогенного катализа высоких давлений, газофазных реакций, сочетал в себе способности глубокого теоретика, выдающегося практика и организатора производства. Ему обязаны во многом своим становлением и работой многие важнейшие химические производства органического синтеза России и США, где он плодотворно работал в 10–30-е годы XX столетия.

Полимеры — высокомолекулярные соединения, состоящие из повторяющихся простых единиц — мономеров. Полимеры, полученные из олефинов, называют **полиолефинами**. Полимеры обладают такими физико-механическими, диэлектрическими, гигиеническими и прочими свойствами и в таких сочетаниях, которые невозможны для природных и традиционных материалов. Причем синтез полимеров позволяет получить материалы с желаемым комплексом свойств. Это предопределяет выдающееся место полимеров в научно-техническом прогрессе, обеспечении жизнедеятельности человека. Без полимеров уже «жить нельзя», по-

ому вопрос заключается в максимальном экологическом ершенствовании химических производств, создании ма-энерго- и маломатериалоемких, замкнутых, безотходных оцессов.

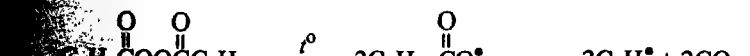
Полимеры получают **полимеризацией** — соединением ходных веществ (мономеров) без выделения побочных одуктов, что приводит к образованию веществ, имеющих став, тождественный составу мономеров; **поликонденса-ей** — соединением мономеров, в результате которого деляются побочные низкомолекулярные продукты (вода, рт, хлористый водород и т. д.).

Полиолефины образуются в результате процесса поли-изации. В зависимости от типа активных частиц, участ-ющих в реакции, различают радикальную, катионную, онную, координационную полимеризации. Такие реак-обычно имеют цепной характер.

5.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация применяется наиболее го и изучена наиболее подробно. В качестве мономеров радикальной полимеризации могут быть использованы собственно олефины, такие, как этилен, пропилен (ху-, так и другие мономеры, имеющие двойную связь, на-мер, тетра-, трифторэтилен, хлористый винил, стирол, лацетат, метилакрилат, метилметакрилат, акрилонит-и др.

Инициирование осуществляют термическим разложе-инициаторов: диацетилпероксида, дибензоилпероксида, α,α'-азо-*бис*(изобутиронитрила), персульфата калия и др.

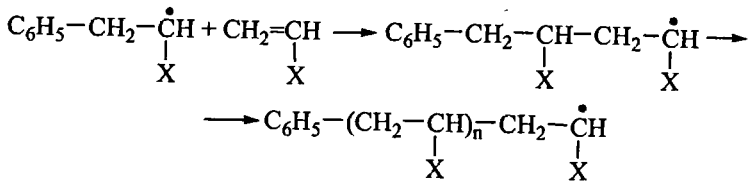


бензоилпероксид

Инициирование и **рост цепи** при радикальной полимеризации далее можно представить следующим образом:

инициирование:

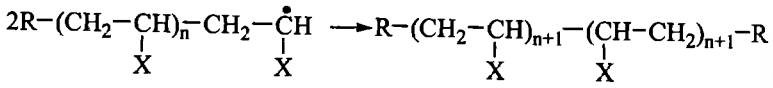
рост цепи:

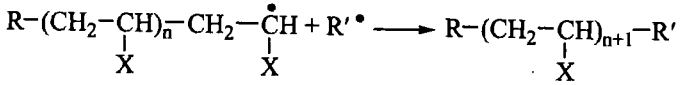


где X = H, CH_3, Cl, C_6H_5, O–$COCH_3$, CN, $COOCH_3$ и т. д.

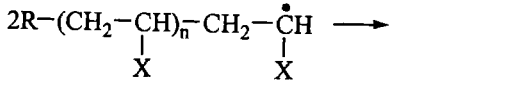
Обрыв цепи осуществляется через обычные реакции свободных радикалов: рекомбинацию, диспропорционирование, передачу цепи на другое соединение (мономер, полимер, инициатор, растворитель, примесь, специальные добавки — регуляторы длины цепи):

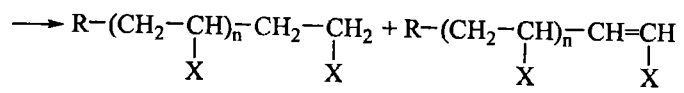
рекомбинация:





диспропорционирование:





передача цепи:

Полиэтилен методом радикальной полимеризации получают в присутствии перекисей при температурах 100–300 °С и давлении 100–300 МПа. Такой полиэтилен назы-

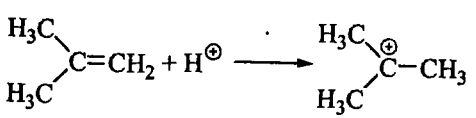
полиэтиленом высокого давления (ПЭВД), он имеет ую плотность, которая вызвана малой степенью кристичности полимера.

Мономеры винильного, винилиденового типов полимеются в более мягких условиях в растворе, эмульсии, самого мономера.

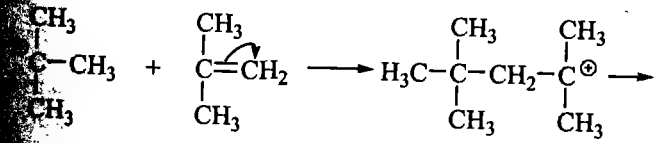
2. Катионная полимеризация

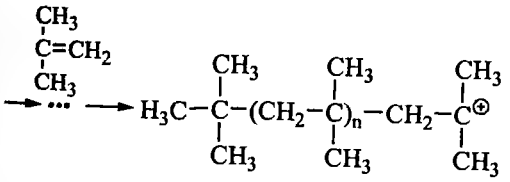
Катионная полимеризация идет по механизму электрофильного присоединения к алкенам. Особенно легко она екает с виниловыми производными, имеющими электронорные заместители (изобутилен, α-метилстирол, ые виниловые эфиры).

Инициирование при катионной полимеризации осуляется образованием карбокатиона из мономера и ного катализатора: кислот Бренстеда или Льюиса. следнем случае необходимо присутствие сокатализа- (следов воды, спирта, HX, RX). Обычно используют , HF, H_3PO_4, BF_3, $AlBr_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, и др.

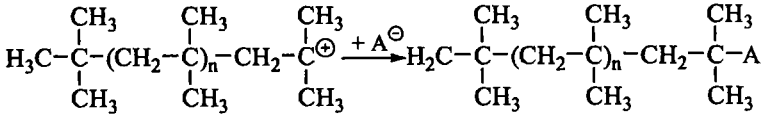


ост цепи является реакцией электрофильного присоея:



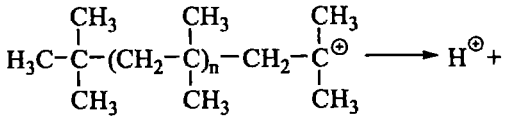


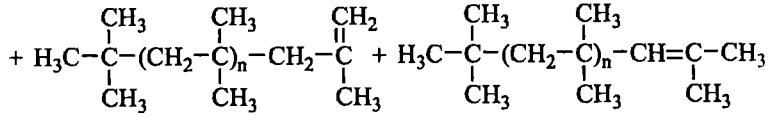
Обрыв цепи может произойти путем присоединения аниона, другого нуклеофила:



полиизобутилен

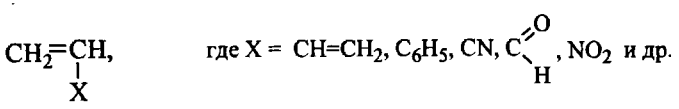
а также отрыва протона:





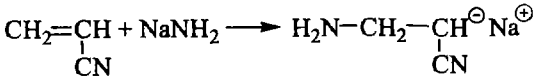
10.5.3. Анионная полимеризация

Реакции нуклеофильного присоединения не характерны для алкенов и могут быть осуществлены действием только очень сильных нуклеофилов при наличии электроноакцепторных заместителей у винильного атома углерода:

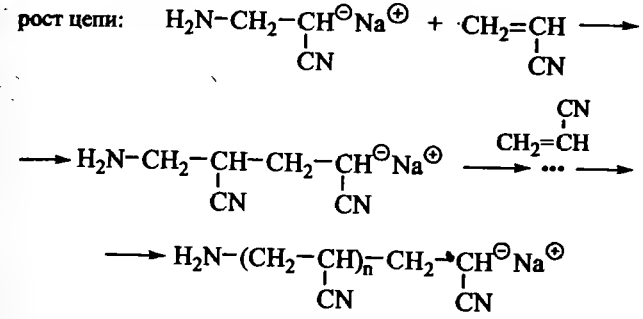


где X = $CH{=}CH_2$, C_6H_5, CN, $C(=O)H$, NO_2 и др.

В качестве **инициаторов** анионной полимеризации используют такие сильные основания, как амиды, алкоголяты щелочных металлов, реактивы Гриньяра, натрий-, калийорганические соединения, щелочные металлы, кетилы и др.:



рост цепи:



Обрыв цепи при анионной полимеризации может не происходить (образуются так называемые живые полимеры) или происходить за счет нейтрализации анионного центра протоном (примеси), передачи цепи.

Анионная полимеризация в последние годы находит все более широкое применение, поскольку в результате образуются полимеры более высокого качества. Так получают синтетические каучуки, полистирол, полиакрилонитрил, полиакрилаты и др.

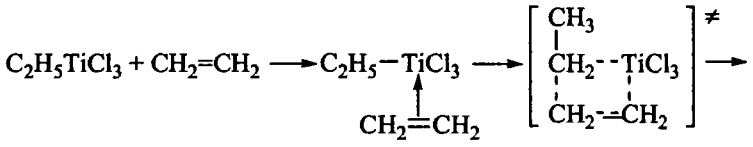
10.5.4. Координационная полимеризация

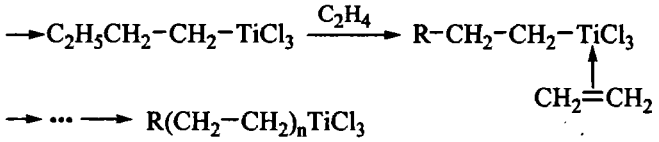
В 1953 году К. Циглер показал, что полиэтилен может быть получен при температурах до 100 °С и давлении не выше 5 МПа. Это удалось осуществить при использовании смешанных металлорганических катализаторов (катализаторов Циглера – Натта) — металлорганические соединения элементов I–III главных групп и галогениды металлов IV–VIII побочных подгрупп периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева.

Типичный катализатор получают из триэтилалюминия и хлорида титана (IV). Реакцию осуществляют в инертном растворителе (бензин) при полном отсутствии влаги и кислорода. Вместо алюминия можно применять Li, Be, Mg, Zn, вместо титана — V, Cr, Zr.

Хотя процесс координационной полимеризации не совсем ясен, предложен следующий механизм. Активный катализатор, инициирующий процесс полимеризации, полу-

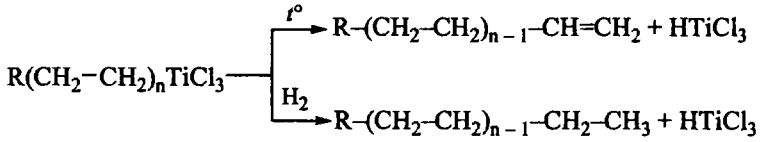
чается по реакции обмена. Далее за счет образования π-комплекса титана с этиленом, например, происходит координация мономера и его внедрение в связь Ti–C через синхронное присоединение с образованием четырехцентрового переходного состояния:





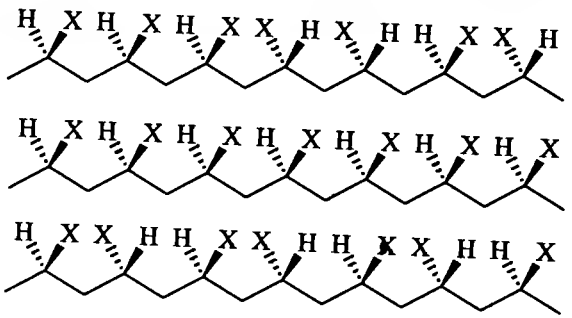
Рост цепи происходит в результате повторной координации, внедрения следующей молекулы мономера и т. д.

Обрыв цепи может протекать или термически, или под действием водорода как регулятора роста цепи:



При полимеризации производных винила CH_2=CHX с каждым актом роста цепи образуется хиральный центр, конфигурация которого может меняться, в результате образуются три типа полимеров:

- *атактические* (А), в которых заместители X располагаются хаотически относительно зигзагообразной углеводородной полимерной цепи;
- *изотактические* (Б) — заместители X располагаются по одну сторону углеродной полимерной цепи;
- *синдиотактические* (В) — заместители X расположены попеременно то по одну, то по другую стороны углеродной полимерной цепи.



где X = CH_3, C_6H_5, CN, Cl, F и др.

Изотактические и синдиотактические полимеры называ- *стереорегулярными*, то есть полимерами с регулярным, орядоченным расположением заместителей относительно леродной полимерной цепи. Полимеры, полученные сво- норадикальной полимеризацией, например, поливинил- орид, полистирол, поливинилфторид, полиметилакрилат др., являются атактическими с малой степенью кристал- ности и высокой степенью аморфности. Такие полиме- вследствие пониженных межмолекулярных взаимодей- ий обладают малой прочностью при разрыве и повы- ной пластичностью.

Методами координационной и анионной полимериза- получают стереорегулярные полимеры более высокого ества, с более высокой степенью кристалличности и бо- высокой молекулярной массой. Так получают в настоя- время полиэтилен низкого давления (ПЭНД) высокой тности, полипропилен, полибутадиен, полистирол, по- крилонитрил и др.

К. Циглер и Дж. Натта отмечены Нобелевской премией 3 года за исследования металлорганических катализато- разработку и внедрение процессов координационной меризации.

6. Получение алкенов

Этилен, пропилен, бутилен, используемые в крупно- жных производствах, выделяют из газовой фракции

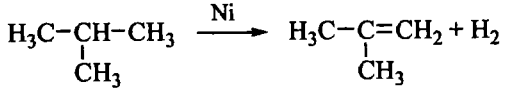
при крекинге нефти и продуктов ее переработки, а также пиролизом природного и попутного нефтяного газов.

Синтетические методы получения алкенов для тонкого органического синтеза можно разделить на две группы: с сохранением и с изменением углеродной цепи.

10.6.1. Получение алкенов с сохранением углеродной цепи

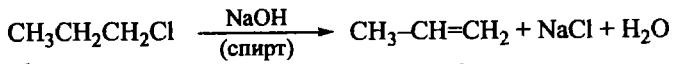
К этой группе методов относятся такие, в которых идет образование двойной связи из соединений насыщенного, предельного ряда. Матрица методов получения алкенов (см. табл. 10-3) в данном случае включает общий принцип отщепления элемента XY, где X и Y могут быть в общем случае любыми, кроме углерода, атомами или группами атомов — функциональными группами, а также реагент, с помощью которого можно отщепить элемент XY. Анализ типов разрыва связей C–X и C–Y, реагента, необходимого для связывания продукта отщепления XY, термодинамики конкурентных реакций позволяет прогнозировать результат и условия реакции.

Алканы. Дегидрирование с гомолитическим разрывом неполярных связей C–H можно осуществить или при высокой температуре (пиролиз), или в более мягких условиях в присутствии никеля, платины, палладия (обратный процесс — гидрирование):



$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{Ni} H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + H_2$$

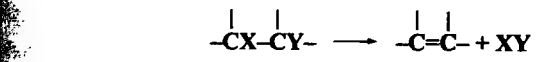
Галогеналканы. Отщепление галогеноводорода (кислоты) с гетеролитическим разрывом связей можно осуществить действием сильных оснований: спиртовых растворов щелочей, алкоголятов, амидов щелочных металлов, связывающих отщепляемые галогеноводороды:



$$\underset{\text{1-хлорпропан}}{CH_3CH_2CH_2Cl} \xrightarrow[\text{(спирт)}]{NaOH} \underset{\text{пропилен}}{CH_3-CH=CH_2} + NaCl + H_2O$$

Таблица 10-3

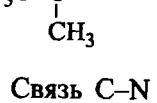
Способы образования двойной связи в алкенах для реакции



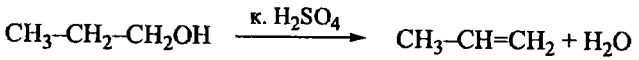
$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}- \longrightarrow -C=C- + XY$$

X	Y	Класс	Продукт отщепления XY	Условия реакции	Продукт реакции
1	2	3	4	5	6
–H	–H	Алканы	H_2	Ni, Pt, Pd; t°	Алкен
–H	–Hal	Галоген-алканы	HHal	NaOH, RONa	Алкен
–H	–OH	Спирты	H_2O	к. H_2SO_4, оксиды	Алкен
–H	–OR	Простые эфиры	HOR	к. H_2SO_4; t°	Алкен
–H	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{O}}C-R$	Сложные эфиры	$HO-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{C}}-R$	H_2SO_4	Алкен
–H	$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$	Амины	NH_3, RNH_2, HNR_2	t°	Алкен
–Hal	–Hal	Дигалоген-алканы	Hal_2	Zn	Алкен
–Hal	–OH	Галоген-гидрины	HHal	NaOH	$-C-\overset{\displaystyle O}{\overset{/\backslash}{C}}-$
–Hal	–OR	Галоген-простые эфиры	HHal	NaOH	–C=C–O–R
–Hal	$-NH_2$	Галоген-амины	HHal	NaOH	$-C-\overset{\displaystyle NH}{\overset{/\backslash}{C}}-$
–OH	–OH	Гликоли	H_2O	Кислота	Альдегид, кетон
–OH	$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{O}}C-R$	Окси-эфиры	$HO-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|\|}{C}}-R$	Кислота	Альдегид, кетон
–OH	$-NH_2$	Амино-спирты	H_2O	Кислота	$-C-\overset{\displaystyle NH}{\overset{/\backslash}{C}}-$

Окончание таблицы 10-3

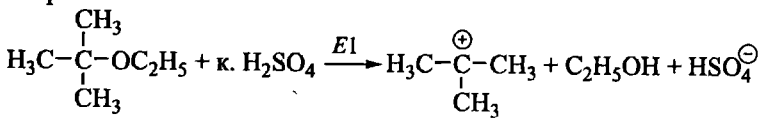
1	2	3	4	5	6
$-OC(=O)-R$	$-OC(=O)-R$	Эфиры гликолей	RCOOH	Кислота	Виниловый эфир
$-OC(=O)-R$	$-NH_2$	Амино-эфиры	H_2O	Кислота	Оксазолы
$-OC(=O)-R$	$-NR_2$	Амино-эфиры	CO_2	$t°$	Амины
$-NH_2$	$-NH_2$	Диамины	NH_3	$t°$	

Спирты. Для отщепления воды необходимы водоотнимающие средства — концентрированная серная кислота, оксиды металлов (Al_2O_3, ZnO и др.) или неметаллов (P_2O_5).

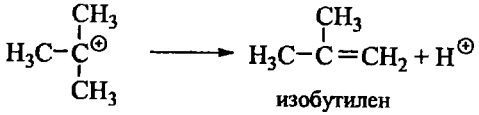


пропанол-1 — пропилен

Простые эфиры. Отщепление спирта в простых эфирах можно осуществить, как и в спиртах (воды), действием сильных кислот, связывающих продукт отщепления — спирт.



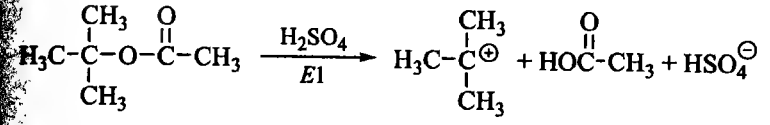
трет-бутилэтиловый эфир

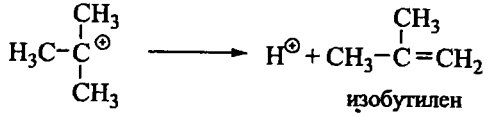


изобутилен

Разложение простых эфиров до алкенов идет тем легче, чем более разветвленный алкильный радикал входит в состав такого эфира (реакция *E*1 типа).

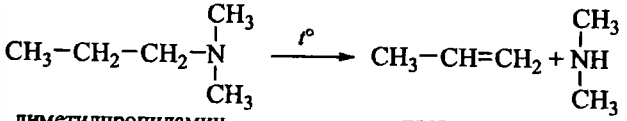
Сложные эфиры. Образование алкенов идет, как и в простых эфирах, по реакции *E*1 типа, но в более мягких условиях:





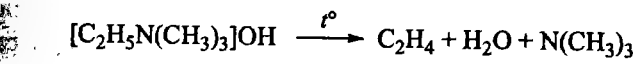
изобутилен

Амины. Связь C–N в аминах менее полярна по сравнению с C–O, по этой причине отщепление NH_3 или RNH_2 по гетеролитическому типу затруднено. Гомолитический разрыв возможен в результате пиролиза при высоких температурах:

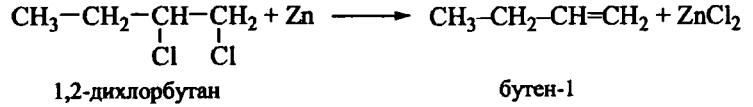


диметилпропиламин — пропилен

Значительно легче идет термическое разложение четвертичных аммониевых оснований по Гофману, при котором в виде алкена отщепляется в первую очередь более сложный алкильный остаток:

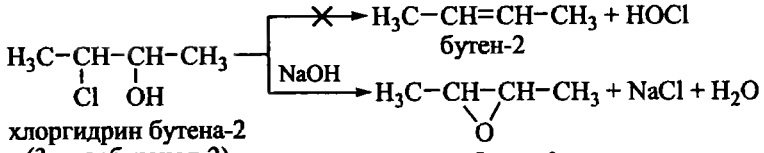


Дигалогеналканы. Отщепление двух атомов галогена, обязательно синхронное, предполагает использование металлов, лучше двухвалентных, например, цинка. Асинхронное отщепление одного атома галогена (щелочной металл) приводит к алканам по реакции Вюрца (рекомбинации промежуточного активного свободного радикала).

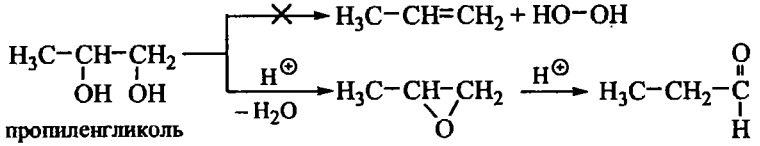


1,2-дихлорбутан — бутен-1

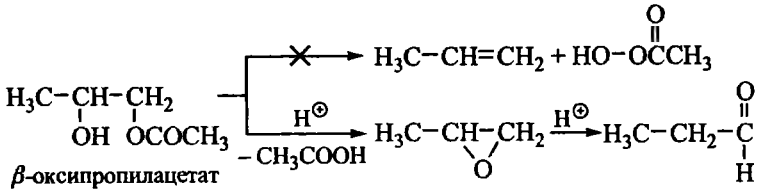
Галогенгидрины, гликоли, оксиэфиры. В случае данных соединений возможны реакции, конкурентные образованию алкенов:



хлоргидрин бутена-2 (3-хлорбутанол-2) — бутен-2 — окись бутена-2



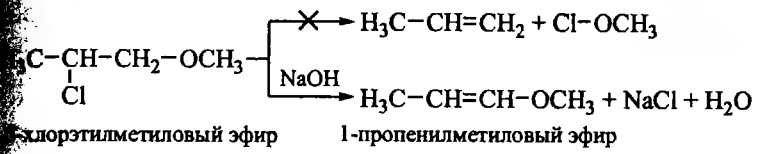
пропиленгликоль — окись пропилена



β-оксипропилацетат — окись пропилена

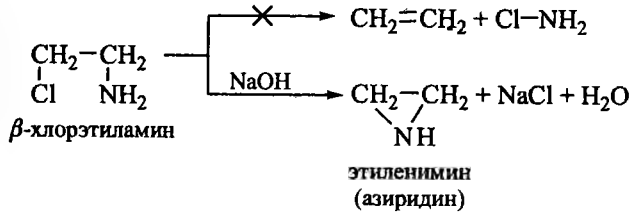
Образование алкенов должно сопровождаться выделением гипогалогенидов или перекисей, термодинамически нестабильных соединений, что делает более выгодным альтернативное образование окисей олефинов. В двух последних случаях в кислой среде они изомеризуются до альдегидов и кетонов, которые и являются конечными продуктами.

β-Галогенпростые эфиры. Из конкурентных реакций образования галогеноводорода или гипогалогеналкила термодинамически более выгодна, естественно, первая.

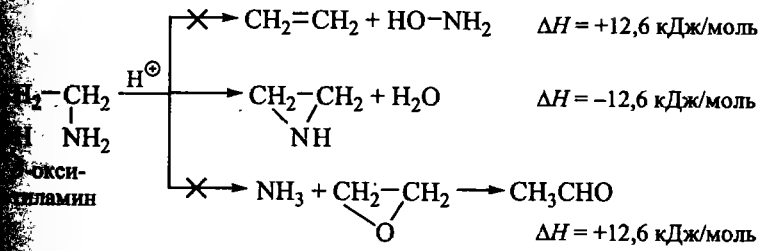


хлорэтилметиловый эфир — 1-пропенилметиловый эфир

Галогенамины, аминоспирты. Конкурентные реакции этих соединений приводят к образованию алкенов, алкиленииминов, окисей алкенов. Очевидно преимущественное образование алкиленииминов:



β-хлорэтиламин — этиленимин (азиридин)



β-окси-этиламин

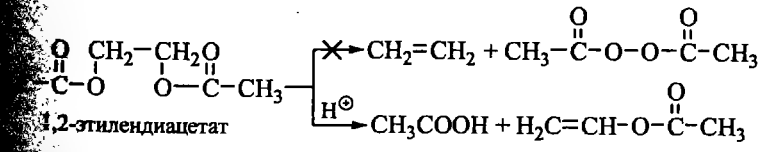
$\Delta H = +12{,}6$ кДж/моль

$\Delta H = -12{,}6$ кДж/моль

$\Delta H = +12{,}6$ кДж/моль

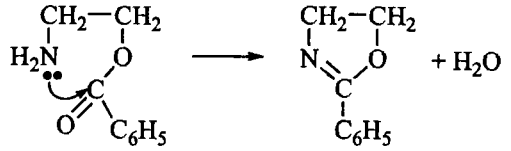
их обратное превращение в исходный продукт, что следует из анализа термодинамики процессов.

Диэфиры гликолей. Альтернативой слабой связи O–O в пероксиде в данном случае служит образование термодинамически стабильного непредельного эфира:



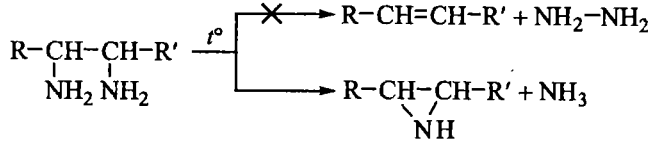
1,2-этилендиацетат

Аминоэфиры. Образование алкенов из аминоэфиров должно подавляться более выгодным термодинамически внутримолекулярным взаимодействием с образованием оксазольного цикла:



2-фенил-
4,5-дигидрооксазол

Диамины. 1,2-Диамины при нагревании образуют вместо алкена алкиленимины:



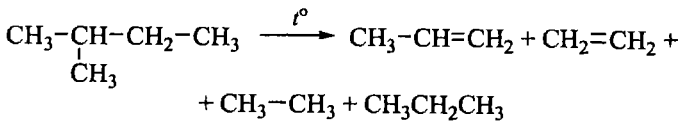
алкиленимин

Таким образом, анализ таблицы 10-3 показывает, что алкены из соединений предельного ряда с сохранением углеродной цепи могут быть получены на основе алканов, моно- и дигалогеналканов, спиртов, простых и сложных эфиров, труднее — аминов.

10.6.2. Получение алкенов с изменением углеродной цепи

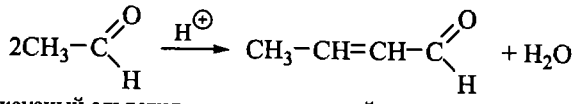
Известно образование двойной связи — с одновременным удлинением или укорочением углеродной цепи.

Укорочение цепи, как отмечалось ранее, наблюдается при крекинге алканов. Однако в результате крекинга образуется смесь алкенов и алканов:



В результате **удлинения цепи образуется новая С–С связь, такие реакции называют реакциями конденсации**, если одновременно происходит отщепление (элиминирование) какой-либо простой молекулы (вода, аммиак, спирт). Среди методов получения алкенов с удлинением цепи наиболее известными и часто применяемыми в тонком органическом синтезе являются реакции конденсации с участием альдегидов и кетонов.

Кротоновая конденсация. Нагревание альдегидов или кетонов в присутствии кислот или оснований приводит к образованию непредельных альдегидов или кетонов.



уксусный альдегид — кротоновый альдегид

Известны реакции конденсации альдегидов и кетонов и с другими соединениями, содержащими активную метиленовую группу, например, с эфирами малоновой кислоты (Кневенагель), нитроалканами (Генри) и т. д. Реакции такого типа рассмотрены в главе XVI.

10.7. Экологическое послесловие

Загрязнение атмосферы, почв, водоемов и подземных вод алкенами и способы борьбы с этим аналогичны описанным выше для алканов.

Заслуживает отдельного рассмотрения наиболее широкая область применения алкенов — производство высокомолекулярных соединений (ВМС), которая имеет два аспекта: собственно производство и утилизация использованных изделий из ВМС.

Производство ВМС, особенно крупное, является, неизменно, «грязным». Основные загрязнения связаны с выбросом в атмосферу легколетучих неорганических и органических соединений, таких, как хлористый водород, фтористый водород, хлор, фтор, аммиак, синильная кислота, этилен, пропилен, бутилены, хлористый винил и др., кото-

рые, являясь ядовитыми, губительно сказываются на человеке, растительном и животном мире на значительных территориях вокруг такого производства.

Не менее острой для таких заводов является проблема утилизации промышленных стоков.

Известные решения проблемы очистки таких стоков значительно удорожают строительство, и зачастую ее решают закачкой стоков в подземные горизонты. Однако загрязнение подземных вод в таких случаях оборачивается загрязнением питьевой воды и воды для хозяйственных нужд.

Именно таким бумерангом обернулось для города Томска строительство химического комбината по производству полиэтилена и других органических продуктов.

В связи с этим понятно желание развитых стран размещать «грязные» крупнотоннажные производства за пределами своих границ. Проект строительства целого ряда крупных заводов по производству ВМС на территории Тюменской области в Российской Федерации — из этого ряда. Очевидна необходимость в таких случаях тщательной экологической экспертизы проектов, особенно технологий утилизации промышленных стоков.

Вторая проблема, связанная с утилизацией использованных изделий из ВМС, становится все более актуальной в связи с резким расширением применения человеком пластических масс и синтетических волокон во второй половине XX века. Масштабы этого явления хорошо известны жителям морских побережий, даже таких отдаленных, как Курильские острова, полярные районы Сибири, Дальнего Востока.

Острота проблемы связана с тем, что изделия из ВМС являются долговечными, слабо подвергаются разрушению кислородом и биодеградации.

В настоящее время используют в основном два варианта утилизации изделий из ВМС. Первый: путем сбора и сортировки такие изделия подвергают вторичной переработке и применению. Второй: твердые отходы обычно сжигают. Оба метода имеют свои ограничения. К сожалению,

се ВМС могут быть подвергнуты вторичной переработ- массовый сбор использованных изделий из ВМС труд- организовать как по экономическим соображениям, так связи с недостаточной экологической культурой насе- ия. Сжигание изделий из ВМС также имеет свои отри- льные моменты, связанные с выделением диоксида уг- ода и деполимеризацией, образованием первичных и ичных токсичных продуктов при воздействии высоких ператур, таких, как хлористый водород, фтористый во- од, аммиак, оксиды азота, серы, хлористый винил, сти- диоксин и др.

По этим причинам актуальной становится проблема учения ВМС и изделий из них нового поколения с за- ным сроком эксплуатации, подверженных биодеграда-

дачи и упражнения

1. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных ов состава C_6H_{12}, в том числе и геометрических изомеров. Назо- их по систематической (IUPAC) и рациональной номенклатурам.

2. Дипольные моменты *цис-* и *транс-*(*симм*)дихлорэтилена равны, ветственно, 1,89 и 0 Д. Объясните различие.

3. Отличаются ли геометрические изомеры по температурам кипе- плавления, плотности, дипольным моментам? Дайте объяснение.

4. Рассмотрите возможность осуществления асинхронного гидри- ния этилена в газовой фазе при 25 °С по следующему механизму:

$$H_2 \longrightarrow H^\bullet + H^\bullet$$

$$CH_2{=}CH_2 + H^\bullet \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2$$

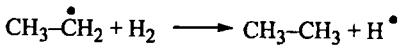
$$CH_3{-}\dot{C}H_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_3 + H^\bullet$$

Сравните этот механизм с альтернативным асинхронным меха- ом:

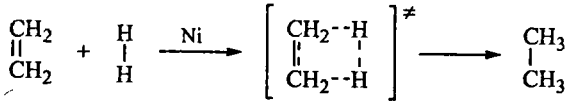
$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2$$

$$\dot{C}H_2{-}\dot{C}H_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2 + H^\bullet$$

$$CH_2{=}CH_2 + H^\bullet \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2$$



Могут ли эти механизмы быть альтернативой синхронному гидрированию? Какова роль катализатора в этом процессе?



переходное состояние

5. Напишите уравнение реакции изобутилена с водно-спиртовым раствором хлороводорода. Предложите объяснение этой реакции.

6. Предложите механизм реакции гипохлорирования изобутилена.

7. В результате реакции гидратации изопропилэтилена образуется смесь спиртов 3-метилбутанола-2 и 2-метилбутанола-2. Дайте объяснение.

8. Как идет присоединение хлороводорода к этилену, пропилену, изобутилену, хлорвинилу, трифторметилэтилену? Расположите их в порядке возрастания скорости реакции.

9. Предскажите основные продукты реакций изобутилена со следующими реагентами:

а) $CH_3CHOHCH_3 + H_2SO_4$

б) ICl

в) $Br_2 + KCl$ (водный раствор)

г) O_3

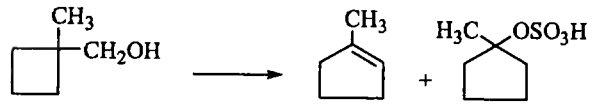
д) $KMnO_4$ (нейтральный раствор)

е) B_2H_6 с последующим действием CH_3COOH

ж) CH_2:

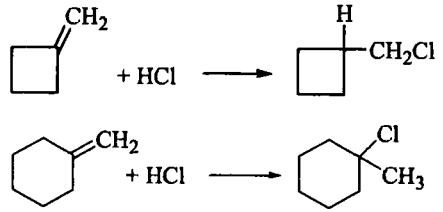
з) $CBrCl_3$ в присутствии перекиси

10. При взаимодействии спирта А с серной кислотой на холоде образуется несколько продуктов, среди них Б и В. Объясните их образование.



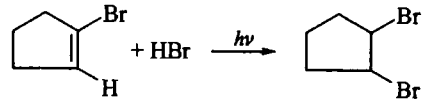
А Б В

11. В условиях ионного присоединения наблюдаются реакции:



Дайте объяснение.

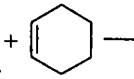
12. Предложите механизм для следующих реакций:

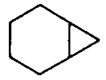
а) 

б) $CH_2{=}CHF + HF \longrightarrow CH_3{-}CHF_2$

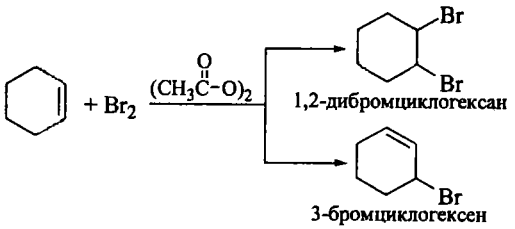
в) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow ClCH_2{-}CH_2C(CH_3)_3$

г) $H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 + D_2SO_4 \xrightarrow[\text{(избыток)}]{CH_2{=}C(CH_3)_2\ \text{(следы)}}$ Изобутан-D_{10}

д) $[(CH_3)_4N]Cl + C_6H_5Na +$  $\longrightarrow$

 $+ NaCl + C_6H_6 + N(CH_3)_3$

13. При свободнорадикальном присоединении Br_2 к циклогексену основным продуктом реакции при высокой концентрации Br_2 оказывается 1,2-дибромциклогексан, а при низкой концентрации Br_2 — 3-бромциклогексен. Дайте объяснение этим реакциям.



14. Предложите способы синтеза следующих веществ, исходя из 2-метилбутана и необходимых реагентов:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}Br-CH_2CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CHBr-CH_3$

в) $CH_2D-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

г) $CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

д) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OCH_3}{\overset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$

е) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}Br-CHI-CH_3$

ж) $BrCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

з) $CH_2D-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}D-CHDCH_3$

и) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

к) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H_3C}{\overset{|}{C}}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

15. Синтезируйте следующие соединения, используя изобутан, этилен, пропилен и любые неорганические реагенты; оцените практическую целесообразность выделения того или иного изомера.

а) $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{CH}-\underset{\displaystyle Br}{CH_2}$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\underset{\displaystyle I}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3$

г) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}-CH_3$

д) $CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-OCH_2CH_3$

е) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$

ж) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}-CH_2OH$

з) $CH_2-\underset{\displaystyle CH_3CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3CH_3}{\overset{|}{C}}}-C-CH_3$

16. Осуществите следующие превращения:

а) $CH_3-CH=CH_2$ → $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; → $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_3$

б) $BrCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_3 \xrightarrow{KOH,\ (спирт)} А \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Б \xrightarrow[300\ ^\circ C]{Al_2O_3} В \xrightarrow{HOCl} Г$

в) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{к.\ H_2SO_4} А \xrightarrow{t^\circ} Б \xrightarrow{HBr} В \xrightarrow{Na} Г$

г) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} А \xrightarrow[(спирт)]{KOH} Б \xrightarrow[(перекись)]{HBr} В \xrightarrow{AlCl_3} Г$

17. При озонолизе алкена образуются ацетон и масляный альдегид. Какова структурная формула алкена?

18. Установите строение углеводорода C_8H_{16}, если он при действии N-бромсукцинимида дает третичное бромпроизводное, а при гидрировании образуется алкан, который получается в качестве единственного продукта по реакции Вюрца из первичного галогеналкана.

19. Предложите способы получения 2-метилбутена-2.

20. Какие алкены могут быть получены при термическом крекинге 2,6-триметил-4-этилоктана?

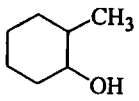
21. Какие алкены образуются при дегидратации следующих спиртов:

а) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{CH}CH(CH_3)_2$

б) $CH_3\underset{\displaystyle CH_3CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}HCHCH_3$

в) $HOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

г) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HC(CH_3)_3$

д) 

XI. Алкины

Алкинами, углеводородами ряда ацетилена, называют ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь. В отличие от алкенов алкины менее распространены в природе, хотя полиацетилены найдены во многих растениях.

Техническое значение ацетилена и его гомологов очень велико. Причем в первой половине XX столетия, пока основным источником сырья для основного органического синтеза алканов и алкенов не стали нефть и природный газ соответственно, ацетилен наряду с продуктами переработки каменного угля был главной сырьевой базой оргсинтеза.

11.1. Физические свойства алкинов

В гомологическом ряду ацетилена при нормальных условиях газообразными веществами являются только ацетилен, метилацетилен (аллилен), этилацетилен (бутин-1). Начиная с изомерного диметилацетилена (бутин-2) и до гептадецина алкины являются жидкостями, с октадецина-1 — твердые вещества. Плотности, температуры кипения, плавления у алкинов выше, чем у соответствующих алкенов (сравните таблицы 10-1 и 11-1), тем более — алканов.

Чем выше молекулярная масса алкинов, тем эта разница меньше. Строение алкинов позволяет низшим гомологам ацетилена образовать более плотно упакованные молекулярные кристаллические решетки по сравнению с алкенами и алканами, что и отражается на их физических свойствах.

11.2. Строение алкинов

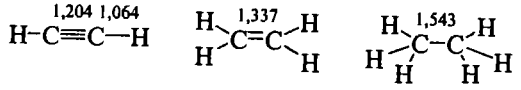
Как отмечалось ранее, простейший алкин — ацетилен — имеет линейное строение. Это обстоятельство не дает алкинам, в отличие от алкенов, возможности образова-

Таблица 11-1

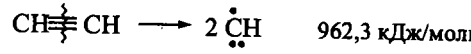
Физические свойства некоторых алкинов

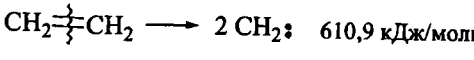
Название	Формула	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
		плавления	кипения	
ацетилен	CH≡CH	–81,8	–81,0	0,656 (при т. кип.)
метилацетилен аллилен)	$CH_3C{\equiv}CH$	–102,7	–23,2	0,670 (при т. кип.)
тилацетилен утин-1)	$CH_3CH_2C{\equiv}CH$	–125,7	+8,5	0,678 (при 0 °С)
утин-2	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	–32,7	+27,0	0,691
ентин-1	$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CH$	–105,7	+40,2	0,691
ксин-1	$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH$	–131,9	+71,3	0,716
птин-1	$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}CH$	–80,9	+99,7	0,733
цин-1	$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}CH$	–44,0	+174,0	0,766
тадецин-1	$CH_3(CH_2)_{15}C{\equiv}CH$	+27,0	+313,0	0,802

я геометрических изомеров. Для алкинов характерны руктурная изомерия углеродного скелета и положения ойной связи, а также конформационная изомерия гомоов ацетилена. Использование sp-гибридных орбиталей образования σ-связей приводит к их укорочению по внению с С–С и С–Н связями этилена и этана в соответи с величинами ковалентных радиусов (см. табл. 1-6).



Таким образом, π-МО ацетилена более компактны, чем илена, это должно несколько затруднить реакции приинения. В отличие от алкенов присоединение у алки должно идти по двум π-связям. Сравнительный анализ гий связей подтверждает это.





Если принять энергию разрыва С–С$_\pi$ связи в алкенах равной 263,6 кДж/моль, а С–С$_\sigma$ — 347,3 кДж/моль, то разрыв одной С–С$_\pi$ связи в ацетилене потребует 307,5 кДж.

Поскольку абсолютное значение энергии связи зависит от метода определения, выбор значений энергии связи при сравнительных оценках должен быть корректным. В противном случае можно сделать ошибочный вывод. Например, в некоторых изданиях на основе анализа энергий связи утверждается о более легком протекании всех реакций присоединения у алкинов по сравнению с алкенами, что противоречит опыту.

Уменьшение ковалентного радиуса sp-гибридного углерода делает его более электроотрицательным по сравнению с sp^2- и sp^3-гибридными, связь С$_{sp}$–Н — более полярной по сравнению с С–Н связями этилена и этана. Таким образом, алкины, имеющие С$_{sp}$–Н связи, должны быть более сильными кислотами, чем алкены и алканы.

Сравнительные значения энергий С–Н связей:

−С−Н	405,8 кДж/моль
=С−Н	439,3 кДж/моль
≡С−Н	502,1 кДж/моль

Увеличение ионной составляющей по Полингу в связях С–Н от алканов к алкинам приводит к упрочнению связи, она становится более полярной.

11.3. Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов, очевидно, обусловлены С–С$_\pi$ связями (присоединение) и С$_{sp}$–Н связью (кислотные свойства).

11.3.1. Реакции присоединения

Аналогично алкенам, С–С$_\pi$ связь является в алкинах наиболее удобной к воздействию реагентов, причем в пер-

вую очередь электрон-дефицитных реагентов — электрофилов (кислот Льюиса), карбенов.

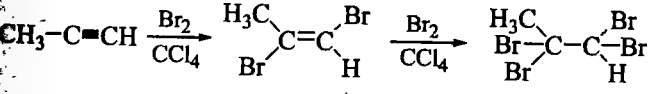
Более компактное расположение электронной плотности в области С–С$_\pi$ связи алкинов облегчает подход и последующее взаимодействие с ней нуклеофильных частиц по сравнению с алкенами.

11.3.1.1. Электрофильное присоединение

Алкины в реакциях с электрофильными реагентами взаимодействуют аналогично алкенам, по тому же механизму электрофильного присоединения к С–С$_\pi$ связи. Однако реакции этого типа должны идти труднее из-за более компактной π-МО и отсюда — более прочной С–С$_\pi$ связи в алкинах по сравнению с алкенами.

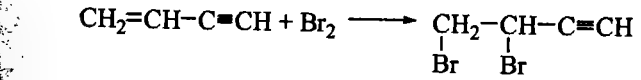
Таким образом, число электрофильных реагентов, способных присоединиться к алкинам, значительно уменьшается за счет исключения слабых электрофилов.

Галогенирование. Галогены (Cl_2, Br_2, I_2) присоединяются к алкинам, но с меньшей скоростью, чем к алкенам; обычно присоединяются две молекулы галогена:



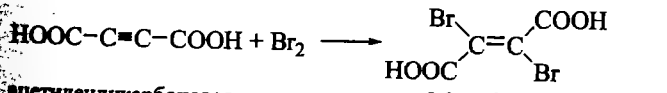
1,2-дибромпропен 1,1,2,2-тетрабромпропан

Разница скоростей реакции столь заметна, что удается избирательно осуществить присоединение по двойной связи:



винилацетилен 3,4-дибромбутин-1

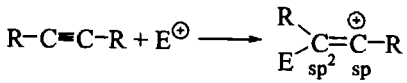
транс-Присоединение галогена подтверждено на примере реакции бромирования ацетилендикарбоновой кислоты:



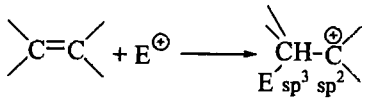
ацетилендикарбоновая кислота

транс-2,3-дибромбутендиовая кислота (70%)

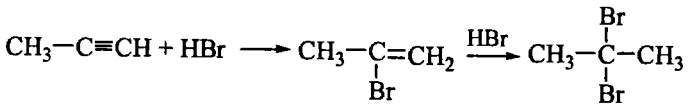
Замедление реакции электрофильного присоединения к алкинам может быть объяснено и меньшей устойчивостью винилкатиона, образующегося при присоединении электрофила к алкинам, что приводит к более высокой энергии активации.



Алкены, напротив, образуют более стабильный карбокатион в результате присоединения электрофила:

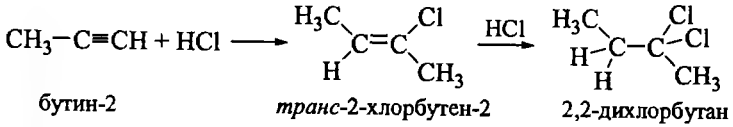


Присоединение галогеноводородов. Галогеноводороды присоединяются к алкинам так же, как и к алкенам, но алкины могут присоединять одну или две молекулы галогеноводорода:



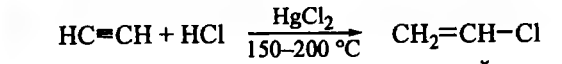
2-бромпропен 2,2-дибромпропан

Обе молекулы галогеноводорода присоединяются по правилу Марковникова, как показано выше, и по типу *транс*-присоединения:



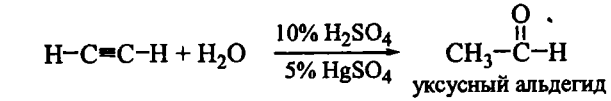
бутин-2 *транс*-2-хлорбутен-2 2,2-дихлорбутан

Примером важной в практическом плане реакции является промышленное производство хлористого винила, используемого для получения поливинилхлорида (ПВХ), широко распространенного полимера. Реакция идет в газовой фазе при 150–200 °С в присутствии солей ртути:



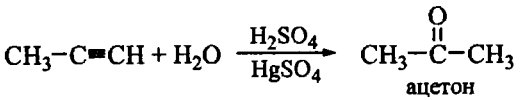
хлористый винил

Присоединение воды. Вода присоединяется к алкинам легче, чем к алкенам, в кислой среде в присутствии солей ртути, кадмия, цинка (лучше ртути). Эта реакция, открытая М. Г. Кучеровым в 1881 году, используется в промышленности при производстве уксусного альдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, дивинилового каучука. Очевидным недостатком метода является использование токсичных солей ртути.



уксусный альдегид

Гомологи ацетилена в реакции Кучерова образуют кетоны, то есть присоединение идет по правилу Марковникова:

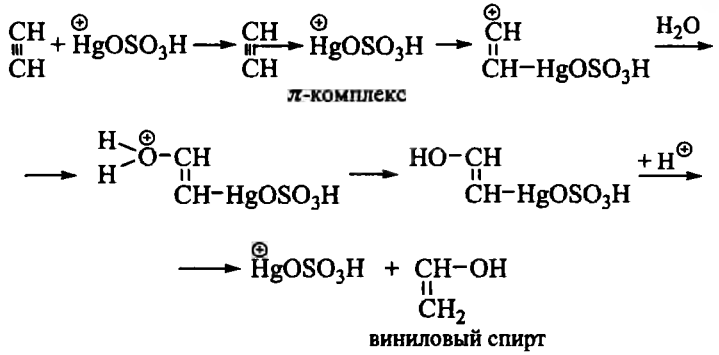


ацетон

Механизм реакции электрофильного присоединения воды к алкинам и роль катиона Hg^{2+} представляются следующим образом.

Сульфат ртути в кислой среде превращается в растворимый в воде гидросульфат ртути:

Специфическое каталитическое действие ионов ртути, цинка, кадмия, меди, никеля в реакциях алкинов связано, видимо, с их способностью образовывать прочные π-комплексы с алкинами, аналогичные π-комплексам алкенов. Образование такого комплекса увеличивает растворимость алкина в воде:



π-комплекс

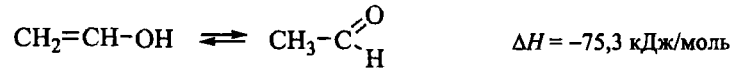
виниловый спирт

Хотя присоединение воды к алкину по сравнению с алкеном термодинамически менее выгодно, однако оно идет легче у алкинов.

$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \qquad \Delta H = -71{,}1$ кДж/моль

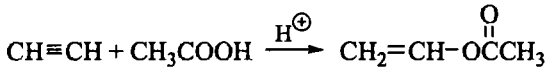
$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}OH \qquad \Delta H = -16{,}7$ кДж/моль

Объясняется это тем, что виниловые спирты легко изомеризуются в более стабильные кетоны и альдегиды. Явление равновесного взаимопревращения структурных изомеров называют, как отмечалось в разделе 3.1, таутомерией, причем в случае реакции гидратации алкинов имеет место кето-енольная таутомерия. В результате общий выигрыш энергии при гидратации алкинов больше.



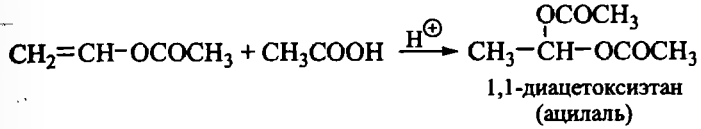
виниловый спирт (енольная форма) — уксусный альдегид (кето-форма)

Присоединение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты с алкинами в кислой среде (Cl_3CCOOH, BF_3, HgO) (А. Е. Фаворский, 1887) образуют сложные эфиры:



винилацетат

При избытке алкина образуются виниловые эфиры, при недостатке — присоединяется вторая молекула карбоновой кислоты с образованием ацилаля:

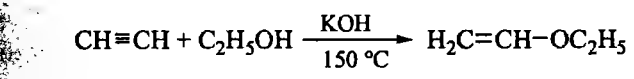


1,1-диацетоксиэтан (ацилаль)

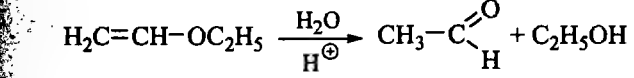
1.3.1.2. Нуклеофильное присоединение

В отличие от алкенов алкины легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения, так как более компактная $C{-}C_\pi$ связь облегчает доступ к ней нуклеофильной частицы.

А. Е. Фаворский в 1887 г. открыл реакцию винилирования спиртов алкинами в присутствии щелочей:

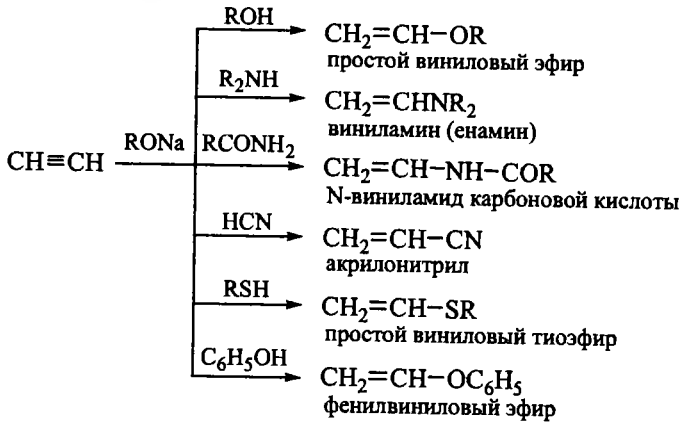


Гидролизом винилэтилового эфира можно получить уксусный альдегид (А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, 1913):



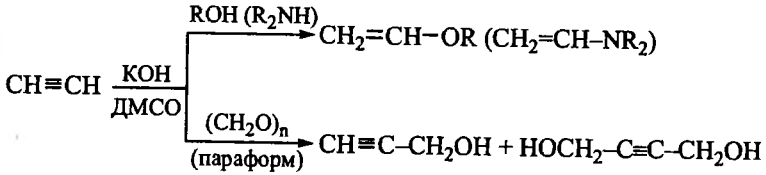
Этот метод получения уксусного альдегида более удобен экологически и технологически по сравнению с методом Кучерова. Опытные производства уксусного альдегида через виниловые эфиры действовали в Германии (В. Реппе) и СССР (Б. А. Трофимов).

Винилирование. Как показал В. Реппе, нуклеофильное присоединение к алкинам в присутствии гидроксидов и алкоголятов щелочных металлов характерно для спиртов, фенолов, тиолов, первичных и вторичных аминов, амидов, а также синильной кислоты.



Винильные соединения используются далее для полимеризации, сополимеризации и получения таких полимеров, как поливинилацетат (ПВА), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилпирролидон и др.

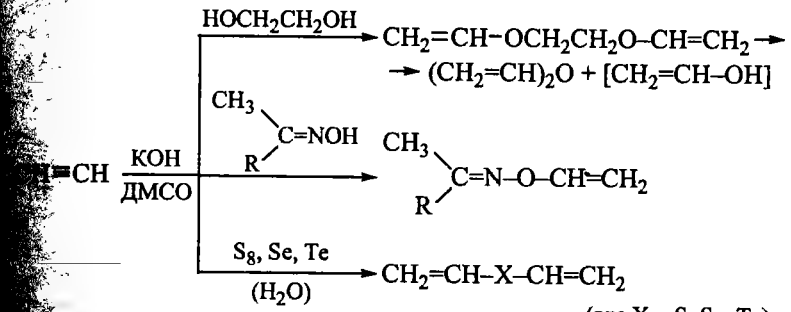
Сверхосновные катализаторы и реагенты. Применение в реакциях нуклеофильного присоединения алкинов сверхосновных катализаторов и реагентов, например, КОН в диметилсульфоксиде (ДМСО), *трет*-бутилата калия или изоамилата цезия в N-метилпирролидоне (Б. А. Трофимов), позволяет осуществлять такие реакции в более мягких условиях и с более высоким выходом [100; 101]:



Реакции винилирования спиртов и аминов протекают при атмосферном давлении (0,1 МПа), температуре от комнатной до –100 °С, в то время как при классическом винилировании требуется давление 1,0–1,5 МПа и температура 100–200 °С. Взаимодействие с параформом идет быстро и количественно при атмосферном давлении и комнатной

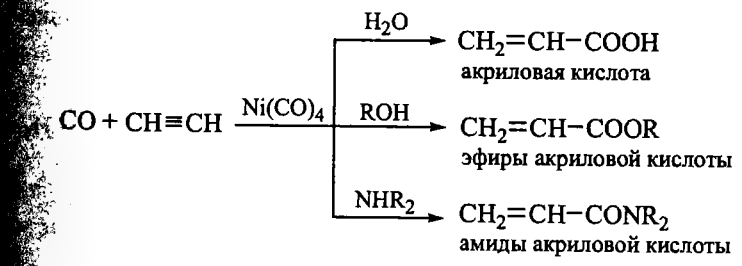
температуре, в отличие от классической реакции CH_2O с ацетиленидом меди — давление 7 МПа, температура 120–130 °С.

Сверхосновные катализаторы и реагенты позволяют также осуществлять недоступные ранее реакции, например, винилирование 1,2-диолов, кетоксимов, серы, селена, теллура (Б. А. Трофимов) [100; 101]:

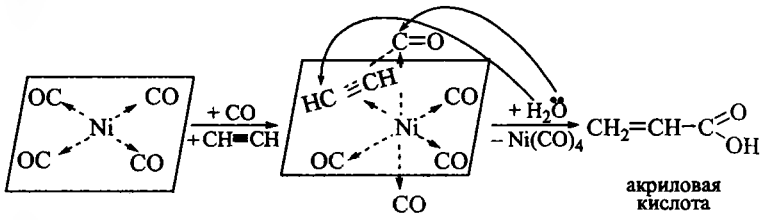


(где X = S, Se, Te)

Карбонилирование. К реакциям нуклеофильного типа относится и карбонилирование, которое можно осуществить под давлением в присутствии карбонилов металлов, например, $Ni(CO)_4$, между алкинами, а также оксидом углерода и соединениями, имеющими подвижный атом водорода (вода, спирты, первичные и вторичные амины) (В. Реппе):



Реакции этого типа являются типичными примерами металлокомплексного катализа, аналогичного гомогенному гидрированию алкенов (см. раздел 10.3.1.1).



акриловая кислота

Данные реакции имеют важное практическое значение, поскольку на основе акрилатов и акриламида получают такие известные полимеры, как полиметилакрилат (ПМА), полиметилметакрилат (ПММА), полиакриламид (ПАА).

11.3.1.3. Радикальное присоединение

Известны реакции радикального присоединения к алкинам галогенов, галогеноводородов:

$$CH_3-C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{C}=CHBr \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3-CBr_2-CHBr_2$$

Реакция Харраша — взаимодействие алкинов с бромистым водородом в присутствии перекисей — аналогично алкенам идет против правила Марковникова:

$$CH_3-C{\equiv}CH \xrightarrow[ROOR]{HBr} CH_3-CH=CHBr \xrightarrow[ROOR]{HBr} CH_3-CH_2-CHBr_2$$

11.3.1.4. Присоединение карбенов к алкинам

Карбены присоединяются к алкинам так же, как к алкенам, но у алкинов присоединение идет дважды:

$$CH_3-C{\equiv}C-CH_3 \xrightarrow{(\ddot{C}H_2)} CH_3-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{CH_2}{C}}=C-CH_3 \xrightarrow{(\ddot{C}H_2)} CH_3-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{CH_2}{C}}-\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{CH_2}{C}}-CH_3$$

1,2-диметилциклопропен — 1,3-диметилбициклобутан

11.3.1.5. Восстановление алкинов

Алкины легко восстанавливаются каталитически до алканов в присутствии никеля, платины, палладия. Синхрон-

ное присоединение 1 моль водорода приводит, как и в случае алкенов, к *цис*-продуктам. Обычно промежуточный алкен трудно выделить из-за его быстрого превращения в алкан. Алкен удается выделить, если понизить активность катализатора добавлением оксида или ацетата свинца (катализатор Линдлара):

$$RC{\equiv}C-R \xrightarrow[Pt]{H_2} \underset{R}{\overset{H}{\diagdown}}C=C\underset{R}{\overset{H}{\diagup}} \xrightarrow[Pt]{H_2} RCH_2-CH_2-R$$

(H_2 — $Pd/CaCO_3/Pb(CH_3COO)_2$)

Катализатор Линдлара позволяет осуществить также избирательное гидрирование C≡C связи, которое идет легче по сравнению с C=C связью:

$$RC{\equiv}C-CH=CH_2 \xrightarrow[Pd/CaCO_3/Pb(CH_3COO)_2]{H_2} CH_2=CH-CH=CH_2$$

винилацетилен — бутадиен-1,3

Гомогенное гидрирование возможно как по асинхронной схеме — через гидрид-ион (*транс*-присоединение), так и по синхронной схеме (*цис*-присоединение).

$$R-C{\equiv}C-R + 2Na + NH_3 \xrightarrow{\text{жидк. } NH_3} \left[\underset{H}{\overset{R}{\diagdown}}C=C\overset{H}{\underset{R}{\diagup}}\right] Na^{\oplus} + NaNH_2$$

$$\left[\underset{H}{\overset{R}{\diagdown}}C=C\overset{\ominus}{\underset{R}{\diagup}}\right] Na^{\oplus} + NH_3 \longrightarrow \underset{H}{\overset{R}{\diagdown}}C=C\overset{H}{\underset{R}{\diagup}} + NaNH_2$$

Винилборан, образующийся при гидрировании алкина дибораном, легко разрушается уксусной кислотой с образованием *цис*-продукта:

$$H_5C_2-C{\equiv}C-C_2H_5 \xrightarrow[0\ ^\circ C\ ТГФ]{B_2H_6} \underset{(HC=C)_3B}{H_5C_2\ C_2H_5} \xrightarrow[0\ ^\circ C]{CH_3COOH} \underset{HC=CH}{H_5C_2\ C_2H_5}$$

цис-3-гексен (90%)

11.3.2. Кислотные свойства алкинов

В отличие от алканов и алкенов алкины, как отмечалось выше, имеют поляризованную C_{sp}–H связь, проявляя под действием сильных оснований кислотные свойства.

Очевидно, что согласно данным таблицы 6-4 ацетилен по отношению к веществам, стоящим правее него, будет проявлять кислотные свойства. Следовательно, отрыв протона у алкинов с тройной связью на конце углеродной цепи возможен при действии амида натрия или калия, металлорганических соединений.

$$\underset{\text{кислота}}{R{-}C{\equiv}C{-}H} + \underset{\text{основание}}{NH_2Na} \rightleftharpoons \underset{\text{основание}}{R{-}C{\equiv}CNa} + \underset{\text{кислота}}{NH_3}$$

Из металлорганических соединений удобными реагентами оказались магнийорганические (реакция Иоцича, 1902). Ацетилен способен образовать димагнийацетиленид:

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + CH_3MgBr \longrightarrow CH_4 + R{-}C{\equiv}CMgBr$$

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2CH_3MgBr \longrightarrow 2CH_4 + BrMgC{\equiv}CMgBr$$

Едкое кали, практически безводное, способно частично превращать ацетилен в ацетиленид калия, однако в присутствии воды идет гидролиз ацетиленида:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + KOH \rightleftharpoons H{-}C{\equiv}CK + H_2O$$

Ацетилениды, в частности магния (реактив Иоцича), как сильные нуклеофилы, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с алкилгалогенидами с образованием гомологов ацетилена, в реакции присоединения с альдегидами и кетонами с образованием алкинолов и алкиндиолов:

$$H{-}C{\equiv}CMgBr + C_2H_5Br \xrightarrow{S_N2} H{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 + MgBr_2$$

В промышленности так получают бутин-2-диол-1,4 из ацетилена и формальдегида, который восстанавливают до

бутандиола. Последний легко превращается в бутади-1,3:

$$C{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2Cl} CuC{\equiv}CCu \xrightarrow{CH_2O} \underset{\text{бутин-2-диол-1,4}}{HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH} \xrightarrow[Ni]{H_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{1,4-бутандиол}}{HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow{H^{\oplus}} \underset{\text{1,3-бутадиен}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + 2H_2O$$

Ацетилениды щелочных металлов, магния в частности, ляются солеобразными, то есть связь C–Металл носит иный характер. Напротив, связи C–Ag, C–Cu носят в осном ковалентный характер, устойчивы к воде и разлаются кислотами. Ацетилениды серебра или меди легко лучаются при взаимодействии алкинов, имеющих концео тройную связь, с аммиачными растворами солей себра, меди и используются для выделения таких алкинов емесей в чистом виде:

$$R{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]^{\oplus} \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Ag + NH_4^{\oplus} + NH_3$$

Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии взрыются от трения, удара, искры и т. д., но во влажном соянии нечувствительны к механическим воздействиям.

3.3. Окисление алкинов

Алкины окисляются значительно труднее алкенов. Это воляет избирательно окислять двойную связь при сонении тройной связи:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[HCOOH]{H_2O_2} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}C{\equiv}CH$$

Сильные окислители окисляют алкины с разрывом йной связи до карбоновых кислот. Эта реакция исполься как качественная на наличие тройной связи (как и йной) в органических соединениях:

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} 2CH_3COOH + K_2SO_4 + H_2O + MnSO_4$$

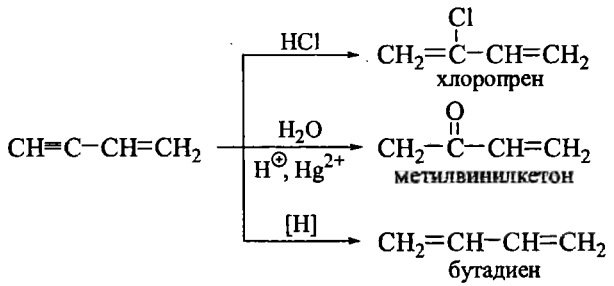
11.3.4. Реакции олигомеризации

В отличие от алкенов алкины неохотно вступают в реакции олигомеризации, что связано с «инертностью» π-связи. Удлинение цепи алкинов удается осуществить только в небольшое число раз.

Димеризация. Впервые димеризацию ацетилена осуществил Ньюленд в 1925 г. в присутствии хлорида меди (I) и хлорида аммония:

$$2HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} \underset{\text{винилацетилен}}{HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

Эта реакция имеет важное промышленное значение, так как позволяет на основе винилацетилена получать такие соединения, как хлоропрен, метилвинилкетон, бутадиен, используемые далее в реакциях полимеризации.



Тримеризация. Тримеризация ацетилена при нагревании до 500 °С с образованием бензола была замечена Бертло в 1866 году. Н. Д. Зелинский и Б. Д. Казанский (1927 г.) показали, что образование бензола над активированным углем идет в более мягких условиях, с высоким выходом. Еще лучше, уже при 60–70 °С, реакция идет в присутствии трикарбонила (трифенилфосфина) никеля (Реппе):

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{(C_6H_5)_3PNi(CO)_3} C_6H_6$$

Тетрамеризация. Реппе в 1945 г. удалось осуществить тетрамеризацию ацетилена при 60–70 °С и 2,0 МПа над $Ni(CN)_2$ с образованием реакционноспособного циклооктатетраена:

$$4HC{\equiv}CH \xrightarrow{Ni(CN)_2}$$

циклооктатетраен

Окислительная поликонденсация. Заманчивая идея получения органических сверхпроводников в результате образования полиацетиленовой сопряженной цепи стимулировала в 60-е годы XX столетия исследования в области окислительной поликонденсации ацетилена кислородом воздуха в присутствии медного катализатора (И. Л. Котляревский и др.):

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[Cu^{\oplus}]{O_2} H{-}(C{\equiv}C)_n{-}H$$

Эффекта сверхпроводимости можно было бы ожидать при большой длине сопряженной цепи (в идеале бесконечной) и кристаллической плотной упаковке. К сожалению, ни того, ни другого пока достичь не удалось.

Известны аморфные полиацетилены с невысоким значением молекулярной массы. Это, напротив, типичные диэлектрики.

11.4. Практическое значение алкинов

Выделим следующие основные аспекты практического значения алкинов.

Применение ацетилена связано с тем, что при его горении выделяется огромное количество тепла. Однако полное сгорание ацетилена возможно только при вдувании в пламя кислорода:

$$2HC{\equiv}CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -1309{,}6 \text{ кДж/моль}$$

Достигаемая при этом температура позволяет расплавить многие металлы. Этим пользуются при сварке и резке

металлов (автогенная сварка). Ацетилен, требуемый для автогенной сварки, обычно доставляют в стальных баллонах, где он растворен в ацетоне под давлением 1,2–1,5 МПа. Баллон заполнен пористой массой, адсорбирующей раствор ацетилена. Необходимо отметить, что сжижение и хранение жидкого ацетилена чрезвычайно опасно из-за легкой взрываемости.

Получают ацетилен разложением водой карбида кальция:

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

высокотемпературным пиролизом метана и легких алканов при 1500–2500 °С (электрическая дуга), а также термоокислительным пиролизом (сжиганием части алкана в кислородном или воздушном пламени). Высокая эндотермичность процесса требует очень высокой температуры реакции.

$$2CH_4 \longrightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2 \qquad \Delta H = +399{,}6 \text{ кДж/моль}$$

Выдающийся вклад в разработку многочисленных промышленных технологических процессов на основе ацетилена внес В. Реппе. Разработанные им способы получения разнообразных органических продуктов сделали ацетилен в 30–50-е годы XX столетия основным сырьевым источником промышленности органического синтеза. На основе ацетилена получают в больших количествах уксусный альдегид, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, хлористый винил, винилацетат, акрилонитрил, акрилаты, хлоропрен и др. (см. выше).

В настоящее время ацетилен как сырьевая основа органического синтеза все больше вытесняется за счет интенсивного применения продуктов переработки нефти — алканов и алкенов.

Наконец, алкины, в частности полиацетилены, обнаружены в природе, хотя до 1935 г. считали, что они фактически в природе отсутствуют. Природные алкины найдены во многих растениях (сложноцветные, зонтичные), грибах (Ba-

iomycetes). Например, из подсолнечника выделен желтый *пентаинен* (Серенсен, 1954):

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

11.5. Получение алкинов

О важнейшем представителе ряда алкинов, ацетилене, же говорилось выше. Гомологи ацетилена получают в тонм органическом синтезе как с сохранением, так и изменением углеродной цепи.

В отличие от алкенов образование алкинов термодинамически более затруднено эффектами сопряжения (р–π) ильных производных типа $\rangle C{=}C\langle_{X}$, необходимых для олучения второй С–С$_\pi$ связи. По этой причине из известных в химии алкенов способов построения С–С$_\pi$ связи удается практически реализовать только отщепление сильными основаниями галогеноводородов от дигалогеналканов расположением галогенов у одного атома углерода (гемильные — *гем*-) или у соседних атомов углерода (вицильные — *виц*-). Необходимые *гем*-дигалогеналканы получают из алкенов, *виц*-дигалогеналканы — из альдегидов етонов (см. соответствующие разделы):

$$\underset{\text{2,3-дибромбутан}}{CH_3{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3} \xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH} \underset{\substack{\text{бутин-2}\\\text{(диметилацетилен)}}}{CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3} + KBr + H_2O$$

$$\underset{\text{2,2-дибромпропан}}{CH_3{-}CBr_2{-}CH_3} \xrightarrow[\text{(спирт)}]{NaOH} \underset{\substack{\text{пропин}\\\text{(метилацетилен)}}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} + NaBr + H_2O$$

Обычно гомологи ацетилена получают из ацетилена по ицичу через магнийацетилениды (см. раздел 11.3.2).

11.6. Экологическое послесловие

Одной из наиболее распространенных областей примения ацетилена является его использование для сварки и

резки металлов в строительстве и монтажно-ремонтных работах. Получение самого ацетилена гидролизом карбида кальция приводит к образованию больших обьемов карбидного шлама, который после предварительной обработки может быть рекомендован в качестве строительного материала, так как содержит большое количество гидроксида кальция (известь), но трудноопределяемые сильнопахнущие и достаточно токсичные примеси затрудняют утилизацию шлама. Экологически вредное производство уксусного альдегида по Кучерову, связанное с применением очень ядовитого ртутного катализатора, следует заменить на более прогрессивные технологии получения этого продукта — по Шостаковскому или окислением этилена.

Промышленные производства с применением ацетилена во второй половине XX века вытеснены в основном более прогрессивными технологиями на основе предельных и непредельных углеводородов.

Задачи и упражнения

1. Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов состава C_7H_{12}. Назовите их по систематической (IUPAC) и рациональной номенклатурам.

2. Вычислите значения ΔH для следующих реакций в газовой фазе при 25 °C, сравните скорости этих реакций.

а) $CH_3{-}HC{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br$

б) $CH_3{-}C{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CBr{=}CHBr$

в) $CH_3{-}BrC{=}CHBr + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CBr_2{-}CHBr_2$

3. Вычислите значения ΔH для следующих реакций в газовой фазе при 25 °C, сделайте вывод об относительной устойчивости изомеров.

а) $CH_2{=}CHOH \longrightarrow CH_3{-}CHO$

б) $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

в) $CH_2{=}C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH$

4. Определите функции каждого соединения в следующих кислотно-основных взаимодействиях:

а) $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus}$

б) $HC{\equiv}CH + NH_2K \rightleftharpoons HC{\equiv}CK + NH_3$

в) $HC{\equiv}CK + NH_4Cl \rightleftharpoons HC{\equiv}CH + NH_3 + KCl$

5. Предложите метод количественного определения 1-алкинов в смесях изомерных алкинов, используя реактив Гриньяра CH_3MgBr.

6. Исходя из метилбромида, *трет*-бутилбромида и ацетилена предложите метод синтеза метил-*трет*-бутилацетилена.

7. Сравните конечные продукты реакций:

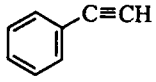
$$CH_3{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow A \xrightarrow{HBr} Б$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + 2HBr \xrightarrow{ROOR}$$

8. Какие продукты образуются в результате реакции гидратации по Кучерову с H_2O, H_2SO_4, Hg^{2+}?

а) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

б) $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

в) 

9. Предложите механизм реакции гидролиза простых виниловых эфиров, образующихся по реакции А. Е. Фаворского, М. Ф. Шостаковского:

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow{KOH} CH_2{=}CH{-}OC_2H_5 \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O}$$

10. Предложите механизмы реакций карбонилирования по Реппе, имеющих важное практическое значение. Какова функция катализатора $Ni(CO)_4$?

$$HC{\equiv}CH + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH{-}COOH \\ \xrightarrow{NH_3} CH_2{=}CH{-}CONH_2 \\ \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CH{-}COOR \end{cases}$$

11. Как получить, исходя из пропана и других необходимых реагентов, следующие соединения:

а) $CH_3–CH=CHBr$

б) $CH_3–CBr=CH_2$

в) $CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–CH_3$

г) $CH_3–CHBr–CH_2Br$

д) $CH_3–CH_2–CHBr_2$

е) $CH_2=\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}–CH_3$

12. Предложите синтезы следующих соединений, исходя из ацетилена и других необходимых реагентов:

а) $CH_3–C\equiv C–H$

б) $CH_3–CH=CH–CH_3$

в) $CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–D$

г) $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}–C\equiv CH$

д) $CH_3–C\equiv C–D$

е) $CH_3–CH_2OH$

ж) $CH_2=CH–O–\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

13. Как осуществить следующие превращения? Укажите все промежуточные стадии и необходимые реагенты.

а) $CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH\equiv CH$

б) $CH_3–C\equiv C–CH_3 \longrightarrow CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–H$

в) $CH_3–CH_3 \longrightarrow CH_3COOH$

г) $(CH_3)_2CH–CH_2–C\equiv C–CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH–CH_2–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–CH_3$

д) $CH\equiv CH \longrightarrow HOCH_2–C\equiv C–CH_2OH$

е) $CH\equiv CH \longrightarrow CH_2=CCl–CH=CH_2$

14. Какое соединение образуется в результате следующих превращений:

а) $CH_3–CH_2–CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow[\text{(спирт)}]{2KOH} Б \xrightarrow[NH_3\ (ж.)]{NaNH_2} В \xrightarrow{CH_3I} Г \xrightarrow[H^{\oplus},\ Hg^{2+}]{H_2O} Д$

б) $CH_4 \xrightarrow{1400\ ^\circ C} A \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl,\ H_2O} Б \xrightarrow{CH_3Br} В \xrightarrow[H^{\oplus},\ Hg^{2+}]{H_2O} Г \xrightarrow{HCl} Д$

в) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{к.\ H_2SO_4} A \xrightarrow{t^o} Б \xrightarrow{Cl_2} В \xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH} Г \xrightarrow[CH_3ONa]{CH_3OH} Д$

15. Какие алкины образуют в результате окисления следующие продукты?

$$A \xrightarrow[H^{\oplus}]{KMnO_4} (CH_3)_2CHCOOH + CH_3COOH$$

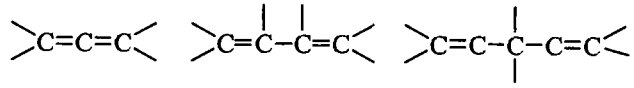
$$Б \xrightarrow[H^{\oplus}]{K_2Cr_2O_7} HOOC(CH_2)_{12}COOH$$

16. Установите строение углеводорода C_4H_6, если он присоединяет 2 молекулы брома, не реагирует с аммиачным раствором оксида меди(I), а при кипячении с водой в присутствии гидросульфата ртути образует метилэтилкетон.

17. Как разделить смесь углеводородов, содержащую пентан, пентен-2, пентин-1?

XII. Алкадиены

Алкадиены — это непредельные углеводороды, имеющие две двойные связи. В зависимости от их взаимного расположения различают алкадиены:



кумулированные сопряженные изолированные

Кумулированные алкадиены сравнительно труднодоступны и менее изучены. Простейший представитель — аллен ($CH_2=C=CH_2$) — выделяют из продуктов пиролиза бензинов и средних нефтяных дистиллятов.

Изолированные алкадиены ведут себя аналогично простым алкенам, причем двойные связи могут реагировать или обе сразу, или поочередно.

Особыми свойствами по сравнению с алкенами обладают сопряженные алкадиены. Вследствие этого, а также из-за практической значимости такие алкадиены заслуживают отдельного рассмотрения.

12.1. Строение сопряженных алкадиенов

Особенности строения сопряженных органических соединений рассмотрены ранее. Характер π-МО в рамках простого метода молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ), а также диаграмма энергетических уровней простейшего алкадиена — бутадиена-1,3 — представлены в разделе 2.4.

Квантово-химические расчеты для молекулы бутадиена методом МОХ [18] позволяют получить электронную диаграмму (см. главу II).

Энергия резонанса $E_{рез}$ согласно методу МОХ имеет значение $0{,}472\beta$, где β — обменный интеграл (β ~

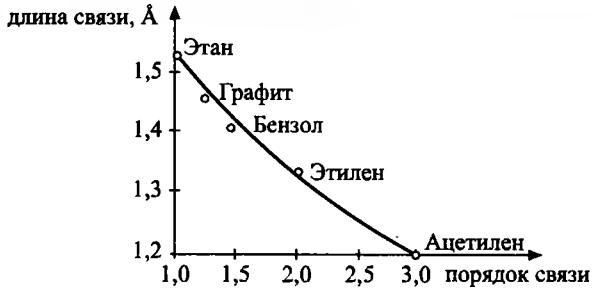


Рис. 12.1. Зависимость длины связей C–C от их порядка

75,3 кДж/моль). Экспериментально найденное значение ергии резонанса — 15,1 кДж/моль. Довольно большое схождение рассчитанного и найденного значений $E_{рез}$ детельствует о грубости модели метода МОХ, который этой причине обычно используют для качественных нок.

Метод МОХ позволяет получить значения энергетиче- их уровней π-МО бутадиена:

$$\left.\begin{array}{ll}\psi_4^* & \alpha - 1{,}62\beta \\ \psi_3^* & \alpha - 0{,}62\beta\end{array}\right\}\text{ разрыхляющие МО}$$

$$\left.\begin{array}{ll}\psi_2 & \alpha + 0{,}62\beta \\ \psi_1 & \alpha + 1{,}62\beta\end{array}\right\}\text{ связывающие МО}$$

Порядок связи позволяет оценить длину связи (рис. 12.1). я этана порядок связи равен 1, этилена — 2, ацетиле- — 3.

Анализ результатов квантово-химического рассмотре- я бутадиена-1,3 в рамках метода МОХ показывает сле- ющее:

- две связывающие π-МО являются четырехцентровыми (охватывают всю цепь сопряжения);
- связь C_2–C_3 носит частично двоесвязанный характер, но в области связей C_1–C_2 и C_3–C_4 π-электронная плотность выше, то есть двоесвязанность больше;

– повышенный индекс свободной валентности на C_1 и C_4 предопределяет преимущественное радикальное взаимодействие по этим атомам в молекуле бутадиена;
– сопряжение увеличивает стабильность реальной молекулы бутадиена по сравнению с идеализированной моделью с изолированными двойными связями.

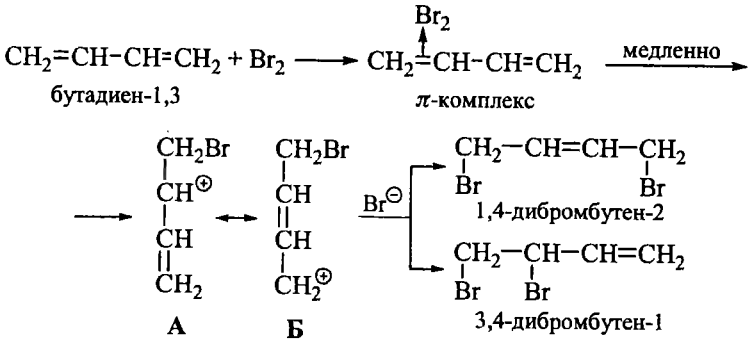
Малая величина $E_{рез}$ позволяет прогнозировать подобие свойств бутадиена и простых алкенов как по реагентам (наиболее типичны электрофильное, радикальное присоединения), так и по условиям протекания реакций, однако взаимодействие π-МО в целом должно привести к участию в реакции всех центров π-МО связывания.

12.2. Химические свойства 1,3-алкадиенов

12.2.1. Электрофильное присоединение

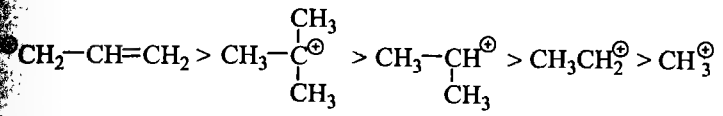
Механизм реакции электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам аналогичен подобной реакции для алкенов, однако в данном случае возможно образование продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

Бромирование бутадиена-1,3 идет следующим образом:



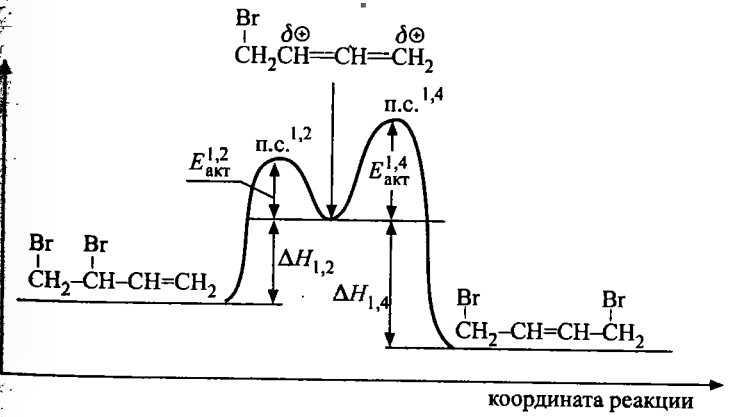
Анализ механизма реакции показывает, что истинное строение карбокатиона — среднее между двумя предельными структурами А и Б, сопряжение делает такой катион

…лильный) более стабильным по сравнению с обычными. …исоединение аниона брома возможно в положения 2 и 4. …ким образом, ряд устойчивости карбокатионов принима… …вид:



Относительное содержание 1,2- и 1,4-продуктов зави… …т от условий реакции — температуры, продолжительнос… …, растворителя и т. д. Так, при –80 °С в состав смеси …родуктов входят 20% 1,4-продукта и 80% 1,2-продукта; …и +40 °С, наоборот, 80% 1,4-продукта и 20% 1,2-про… …кта. Продолжительное нагревание дает такой же состав …меси. Таким образом, в условиях достижения равновесия …еобладает 1,4-продукт, то есть он должен быть более ус… …йчивым. При пониженных температурах, когда равнове… …е еще не достигнуто, преобладает 1,2-продукт, то есть он …разуется быстрее.

Энергетический профиль последней стадии реакции …ектрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам показан …рис. 12.2.



…ис. 12.2. Энергетический профиль для двух возможных направлений последней стадии реакции электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам

В условиях **кинетического контроля**, то есть до установления равновесия, основным является 1,2-продукт, энергия активации образования которого меньше, чем у 1,4-продукта.

В условиях **термодинамического контроля**, то есть при установлении равновесия (чем выше температура, тем быстрее устанавливается равновесие), основной — 1,4-продукт.

Образовавшийся 1,2-продукт постепенно, через стадию образования карбокатиона, превращается в более устойчивый 1,4-продукт. Этот процесс идет с выигрышем энергии ($\Delta H_{1,4} > \Delta H_{1,2}$).

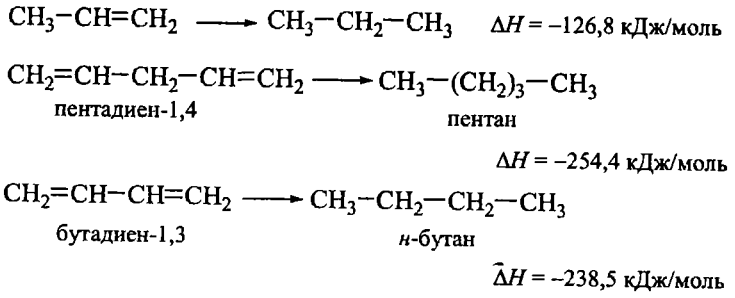
Электрофильное присоединение к 1,3-алкадиенам идет легче, чем к алкенам, поскольку промежуточный карбокатион в первом случае образуется охотнее (он более стабилен).

Другие электрофилы ведут себя в реакциях электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам аналогично. Например, хлороводород с 1,3-бутадиеном в условиях кинетического контроля образует в основном (≈ 80%) продукт 1,2-присоединения.

12.2.2. Гидрирование 1,3-алкадиенов

1,3-Алкадиены аналогично алкенам легко гидрируются водородом в присутствии металлических катализаторов: никеля, платины, палладия.

Теплоты гидрирования алкенов и алкадиенов, найденные экспериментально, следующие:

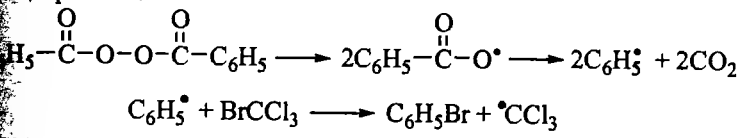


Если теплота гидрирования пентадиена-1,4 соответствует ожидаемой величине (удвоенная теплота гидрирования алкенов), то теплота гидрирования алкадиена-1,3 на 5,1 кДж/моль меньше ожидаемой величины. Эта разница представляет собой энергию резонанса, найденную экспериментально.

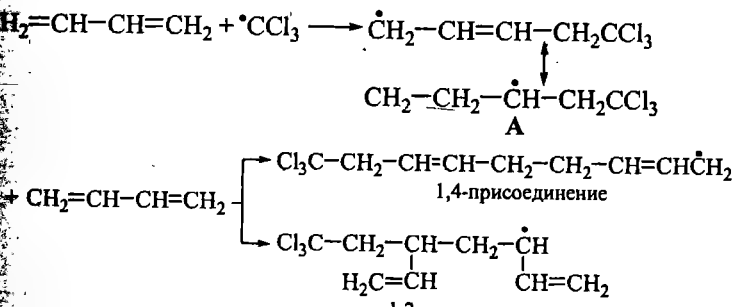
12.2.3. Радикальное присоединение

1,3-Алкадиены вступают в реакции радикального присоединения легче алкенов, так как образуются более стабильные промежуточные радикалы. По аналогии с электрофильным радикальное присоединение дает 1,2- и 1,4-продукты. Примером может служить присоединение $BrCCl_3$ к бутадиену в присутствии перекиси (реакция имеет важное значение при полимеризации бутадиена, используется для регулирования длины цепи):

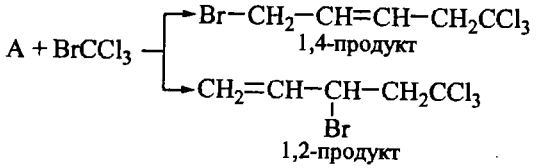
Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи (регулирование длины цепи):

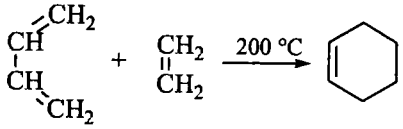


В отличие от электрофильного радикальное присоединение дает в основном все же 1,4-продукт, так как аллильный радикал должен просуществовать более длительный период времени по сравнению с аллил-катионом до столкновения с $BrCCl_3$, то есть кинетический фактор не столь существен по сравнению с электрофильным присоединением.

12.2.4. 1,4-Циклоприсоединение. Реакция Дильса – Альдера

Событием в органической химии стало открытие Отто Дильсом и Куртом Альдером новой реакции 1,4-циклоприсоединения к 1,3-алкадиенам, которая стала очень удобным методом синтеза сложных циклических соединений. Признанием важности открытия Дильса и Альдера стало присуждение им в 1950 г. Нобелевской премии по химии.

Простейшим примером реакции Дильса – Альдера является присоединение этилена к 1,3-бутадиену:

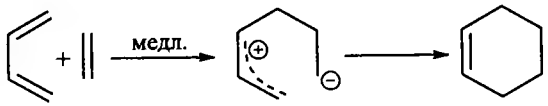


$\Delta H = -125{,}5$ кДж/моль

диен диенофил циклогексен (20%)

Алкен, участвующий в этой реакции, называют диенофилом. Несмотря на высокую экзотермичность, эта реакция не является самопроизвольной, спонтанной, так как у нее высокая энергия активации. Разрыв $C–C_\pi$ связи требует значительных энергетических затрат, поэтому реакция идет только при повышенных температурах (больше 200 °С). Такие температуры, в свою очередь, способствуют обратной реакции, поэтому многие реакции Дильса – Альдера обратимы при высоких температурах.

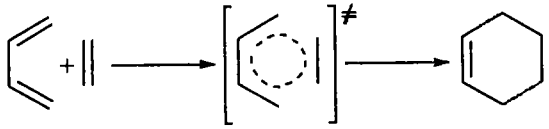
Предложены три возможных механизма реакции Дильса – Альдера. Первый механизм, двухстадийный, предполагает промежуточное образование биполярного иона (цвиттерион):



Согласно второму двухстадийному механизму образуется промежуточный бирадикал:

В обоих случаях самой медленной стадией является первая, так как рекомбинация ионов или радикалов должна идти очень быстро.

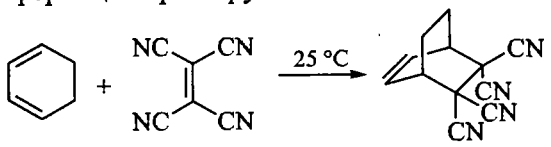
Третий механизм, одностадийный, не имеет аналогий с рассмотренными ранее. Реакция идет как синхронный процесс через переходное состояние, в котором шесть π-электронов образуют единую циклическую делокализованную систему:



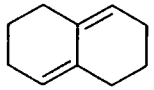
переходное состояние

Из предложенных механизмов последние два, бирадикальный и синхронный, принимались равновероятно, но в последние годы получено больше доказательств в пользу синхронного, который в настоящее время и принимается в большинстве случаев.

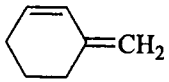
Синхронный механизм предполагает взаимодействие диена в *S-цис*-конформации (двойные связи лежат в плоскости по одну сторону от соединяющей их простой связи). По этой причине циклические диены с фиксированной *цис*-конформацией реагируют очень легко:



в то время как имеющие *S-транс*-конформацию не реагируют совсем, например, диены А и Б:



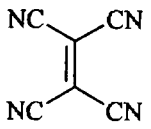
А



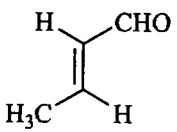
Б

Реакция Дильса – Альдера отличается высокой стереоспецифичностью, то есть при образовании продукта реакции конфигурации диена и диенофила сохраняются.

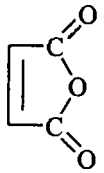
Как правило, наиболее реакционноспособными диенофилами являются сопряженные алкены с электроноакцепторными группами. Обычно используют следующие соединения:



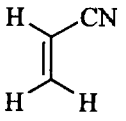
тетрацианэтилен



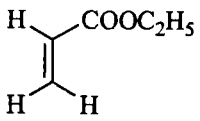
кротоновый альдегид



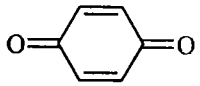
малеиновый ангидрид



акрилонитрил



этиловый эфир акриловой кислоты

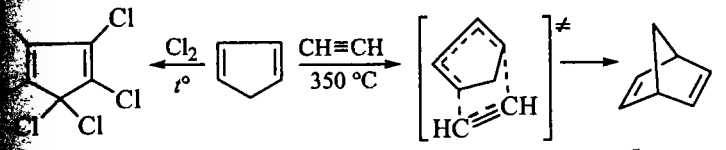


бензохинон

Диенофилами могут быть также алкины, аллены, альдегиды, кетоны.

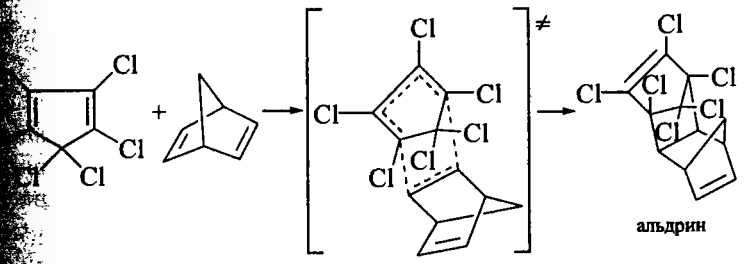
Реакция Дильса – Альдера находит широкое применение для получения сложных циклических соединений, имеющих важное практическое применение, в том числе стероидов. Примером может служить промышленный синтез известного инсектицида альдрина. Для этой цели в качестве исходного продукта используют циклопентадиен, кото-

обычно выделяют из легкокипящих фракций продук- пиролиза нефтяного сырья и коксования каменного уг- Циклопентадиен с ацетиленом в реакции Дильса – Аль- дает норборнадиен, а при исчерпывающем хлориро- ии — гексахлорциклопентадиен. Циклоприсоединение ученных продуктов по Дильсу – Альдеру дает альдрин.



сахлорцикло- ентадиен

норборнадиен

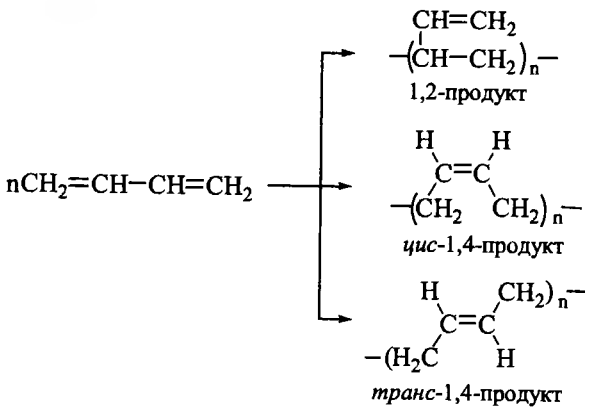


альдрин

2.5. Полимеризация 1,3-алкадиенов

Важнейшей в практическом плане реакцией 1,3-алка- нов, несомненно, является полимеризация.

В отличие от алкенов в результате полимеризации алкадиенов образуются высокомолекулярные продукты ольшим числом изолированных двойных связей. Подоб- обычным реакциям присоединения, полимеризация мо- идти по 1,2- и 1,4-положениям, однако реализуются е 1,4-взаимодействия. В этом случае возникает допол- ельная возможность *цис-* или *транс*-присоединения. ме бутадиена, из алкадиенов в промышленности поли- изации подвергают также изопрен, хлоропрен, смеси диена со стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом и иленом.



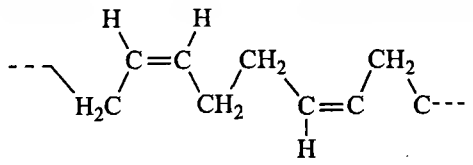
Если полимеризации подвергается **мономер одного типа**, то получают **гомополимер**, если **смесь мономеров** — то **сополимер**. Полимеры на основе 1,3-алкадиенов имеют характерные вязкоупругие свойства и называются каучуками.

Бутадиеновые каучуки. Впервые промышленное производство синтетического каучука было осуществлено в 1931 г. в СССР по способу С. В. Лебедева. Гомополимер, полученный им анионной полимеризацией бутадиена под действием металлического натрия как инициатора, называют СК-каучуком (в Германии — каучук Буна; бутадиеннатриевый).

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Na} \longrightarrow -CH_2-\underset{CH=CH_2}{CH}-CH_2-\underset{CH=CH_2}{CH}-CH_2-\underset{CH=CH_2}{CH}-CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots$$

СК-каучук, бутадиеннатриевый (Буна)

Такой каучук содержит около 70% звеньев 1,2-присоединения и 30% звеньев 1,4-присоединения. Малое содержание звеньев 1,4-присоединения понижает эластичность СК-каучука по сравнению с натуральным. Под действием алкиллитиевых соединений и катализаторов Циглера – Натта удается получить *цис*-1,4-полибутадиен, по свойствам со поставимый с натуральным каучуком:



цис-1,4-полибутадиен, бутадиеновый каучук

Сополимер 1,3-бутадиена (3 части) со стиролом (1 часть), учаемый радикальной полимеризацией, является одним самых распространенных каучуков (СКС; Буна-S — Гер-ния) и используется для изготовления автомобильных н. Условное строение СКС-каучука следующее:

$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-CH{=}CH-CH_2-\cdots$$

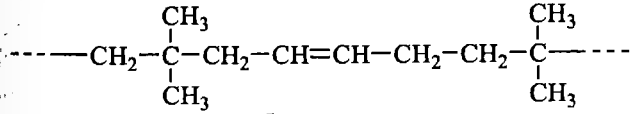
СКС-каучук, бутадиенстирольный (Буна-S)

Сополимер бутадиена-1,3 и акрилонитрила получают икальной полимеризацией. Такой каучук (Буна-N — мания) превосходит натуральный по масло-, бензостой-ти, устойчивости к истиранию. Условное строение Бу-N каучука:

$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{CN}{CH}-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-\cdots$$

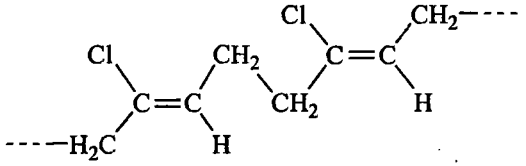
бутадиеннитрильный каучук (Буна-N)

Сополимер бутадиена-1,3 и изобутилена получают низ-мпературной катионной полимеризацией в присутст-BF_3. Полученный бутилкаучук обладает высокой хими-кой стойкостью и газонепроницаемостью, является хо-им изолятором проводов, кабелей и т. д. Условная уктура бутилкаучука следующая:



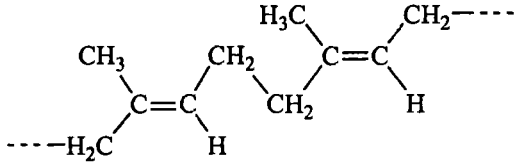
бутилкаучук

Хлоропреновый каучук получают радикальной полимеризацией хлоропрена, он имеет в основном *транс*-конфигурацию. Впервые производство хлоропренового каучука (наирит — СССР, неопрен — США) было организовано в США в 1932 г. Карозерсом. Хлоропреновый каучук обладает высокой устойчивостью к органическим растворителям и кислороду воздуха, устойчив к маслам. Его применяют для изготовления мягких водопроводных и лабораторных шлангов, маслостойких изделий.



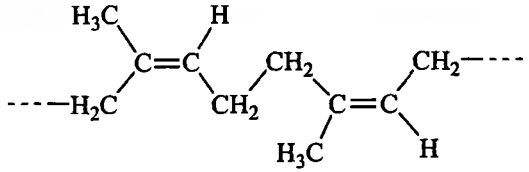
хлоропреновый каучук (наирит, неопрен)

Изопреновый каучук, в отличие от других типов, встречается в природе. *транс*-Полиизопрен (гуттаперча) выделен из коры и листьев некоторых растений, произрастающих на островах Юго-Восточной Азии и в Центральной Южной Америке. *цис*-Полиизопрен (каучук) находится в виде коллоидной дисперсии в млечном соке (латексе) многих растений, главным образом тропических, например, Hevea brasiliensis (Бразилия, Малайзия, Океания) и Parthenium argentatum (Мексика, юг США).



транс-полиизопрен (гуттаперча)

В России к каучуконосам относятся некоторые виды одуванчиков: Taraxacum koksaghiz (кок-сагыз) и T. megalorhizon (крым-сагыз). Каучук по сравнению с гуттаперчей обладает более высокой эластичностью и по этой причине нашел несравненно более широкое техническое применение.

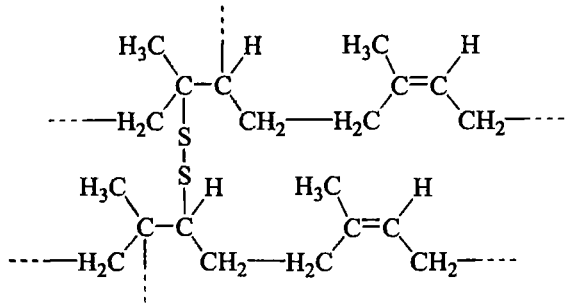


цис-полиизопрен (каучук)

Синтетический *цис*-полиизопрен получают в настоящее время в основном координационной полимеризацией изопрена в присутствии катализаторов Циглера – Натта. По своим свойствам такой каучук практически идентичен натуральному, и его доля в общей массе синтетического каучука непрерывно растет.

Вулканизация каучука. Натуральный и синтетический каучуки не могут быть непосредственно использованы для технических целей. Важнейшим процессом превращения каучука в резину является вулканизация, в результате которой резко изменяются физико-механические свойства: повышаются термостойкость, устойчивость к растворителям, механическая прочность и т. д.

Впервые каучук вулканизирован Гудьиром в 1836 г. нагреванием каучука с серой. В настоящее время в качестве вулканизирующих агентов каучуков наряду с серой и серосодержащими соединениями используют также перекиси, оксиды металлов, диамины, применяют ионизирующее излучение и т. д. В результате вулканизации образуются поперечные связи между полимерными цепями, например, дисульфидные:



12.3. Получение 1,3-алкадиенов

Бутадиен-1,3 (дивинил) по способу С. В. Лебедева (1927 г.) получают из этанола или, согласно модификации этого метода, из уксусного альдегида в присутствии сложного катализатора, обладающего одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием (оксиды магния, железа, титана, цинка на каолине):

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3-CH=CH-CHO + H_2O$$

$$CH_3-CH=CH-CHO + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_2OH + CH_3CHO$$

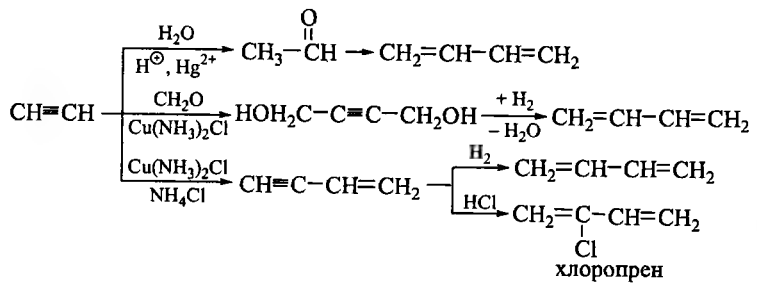
$$CH_3-CH=CH-CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O$$

Альтернативным методом получения бутадиена-1,3 является дегидрирование бутан-бутеновой фракции нефтегазового сырья:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[500-600\ ^\circ C]{Cr_2O_3,\ Al_2O_3,\ MgO} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$$

бутадиен-1,3

Германия вследствие недостатка пищевого и отсутствия нефтегазового сырья вынуждена была развивать способы получения бутадиена-1,3 на основе ацетилена, которые описаны выше:

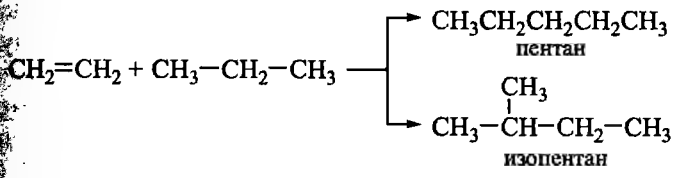


Изопрен в промышленности в настоящее время получают в основном изомеризацией, дегидрированием пентановой фракции продуктов переработки нефти (Ипатьев, 1897):

$$\underset{\text{н-пентан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{изопентан}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3}$$

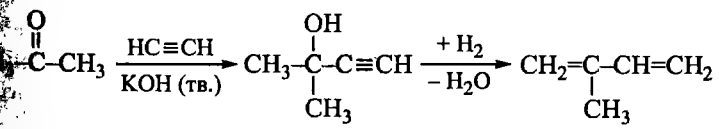
$$\rightarrow \underset{\text{2-метилбутен-2}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3} \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3} \underset{\text{изопрен}}{CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2} + H_2$$

Пентан-изопентановая смесь образуется также при действии кислот Льюиса (BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$) и сильных протонных кислот (H_2SO_4, HF) на этан, пропан, этилен, пропиленовую фракцию газов крекинга, пиролиза нефтепродуктов, природного газа.



Этот процесс весьма интересен и с экологической точки зрения — как способ утилизации попутных нефтяных газов и газов крекинга.

Из других методов получения изопрена отметим взаимодействие формальдегида с изобутиленом через 4,4-диметил-1,3-диоксан (диоксановый метод) (см. стр. 612), взаимодействие ацетилена и ацетона (метод Фаворского):



4. Экологическое послесловие

Самым крупным источником загрязнения окружающей среды в случае алкадиенов являются производства синтетического каучука и резин, а также изделий из них.

Проблемы, возникающие при этом, аналогичны описанным ранее для алкенов при производстве и применении ВМС.

Поскольку получение основного потребительского изделия — автомобильных, транспортных шин — связано с целым комплексом химических продуктов, обычно рациональная схема организации химических производств предусматривает их размещение на близком расстоянии друг от друга, исходя из замкнутого цикла безотходных производств, где на входе — химическое сырье в виде природного, попутного нефтяного газа, нефти и необходимого минерального сырья, а на выходе — продукты потребления, такие, как углеводородное топливо, масла, битум, асфальт, шины, СМС и т. д. Среди этих продуктов потребления важнейшими являются топливо и шины. Для производства шин в этой цепочке организуются отдельные производства мономеров (бутадиен, изопрен и др.), катализаторов, каучуков, сажи, корда, вулканизаторов, модификаторов, ингибиторов окисления и т. д., формования шин, резин. Примерами являются Нижнекамский, Волжский, Салават-Стерлитамакский, Омский химические комплексы Российской Федерации.

Такая концентрация химических производств, естественно, является очень серьезным источником загрязнения атмосферы различными легколетучими неорганическими и органическими ядовитыми продуктами — это HCl, HF, Cl_2, F_2, SO_2, CO_2, CO, NH_3, синильная кислота, фосген, алканы, алкены, арены, алкадиены, альдегиды, кетоны, сажа и др. Промышленные стоки таких химических комплексов содержат самые разнообразные неорганические и органические продукты: соли тяжелых и легких металлов, фенолы, кислоты и т. д.

Основные мероприятия по борьбе с такими загрязнениями связаны с утилизацией производственных отходов, в том числе летучих, с внедрением безотходных, замкнутых производств, замкнутых циклов водопользования, организацией обезвреживания и очистки промышленных сто-

ов, переориентацией на производство и применение более звредных потребительских товаров. Понятно, что все эти роприятия являются дорогостоящими, увеличивают сто-ость продукта, но другого пути нет, если проблема сре-обитания человека становится проблемой его выжива-я.

Утилизация шин и резинотехнических изделий имеет же особенность, что и утилизация ВМС. Вторичное ис-льзование шин путем их регенерации имеет ограничен-е применение. В настоящее время известно несколько новных направлений: в качестве мест обитания морской уны в прибрежных водах, материала при берегоукрепи-ьных работах, использование измельченных шин в ка-стве строительного материала при прокладывании дорог р.

дачи и упражнения

1. Напишите формулы всех возможных структурных изомеров ал-енов состава C_6H_{10}. Назовите их по систематической (IUPAC) и иональной номенклатурам. Какие из них могут иметь геометриче-изомеры?

2. Какие из следующих соединений являются сопряженными? Ка-тип сопряжения имеет в них место?

а) $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$

б) $CH_2\equiv C-C(CH_3)=CH_2$

в) $Cl-CH=CH-C\equiv CH$

г) $CH_2=CH-C(=O)H$

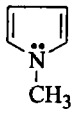
д) $H_2C=C=CH-CH_2OH$

е) $CH_3CH=CHCH_2CH_2CH=CH_2$

ж) $CH_2=C=O$

з) $H_2N-CH=CH-NO_2$

и) $CH_3O-CH=CH-C(=O)H$

к) 

3. Какие продукты образуются при взаимодействии 1,3-пентадиена 4-пентадиена со следующими реагентами:

а) 1 моль Br_2/CCl_4 при 40 °C

б) 1 моль Br_2/CCl_4 при –40 °C

в) 1 моль H_2/Pt

г) 1 моль DCl при 40 °C

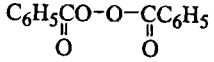
д) избыток O_3 (восстановительная обработка)

е) избыток O_3 (окислительная обработка)

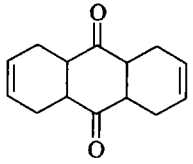
ж) избыток H_2/Pt

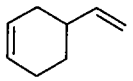
з) избыток HCl

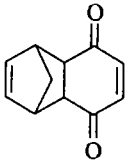
и) 1 моль $BrCCl_3$, в присутствии перекиси бензоила

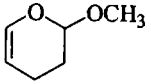


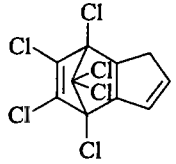
4. Какие диены и диенофилы в результате реакции Дильса – Альдера образуют следующие соединения:

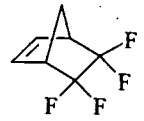
а) 

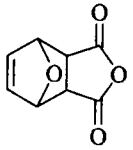
б) 

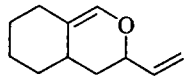
в) 

г) 

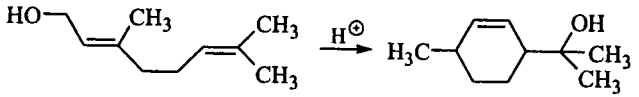
д) 

е) 

ж) 

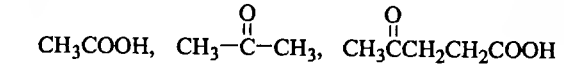
з) 

5. Гераниол, душистое вещество розы, под действием кислоты превращается в α-терпинеол. Предложите механизм этой реакции:



гераниол — α-терпинеол

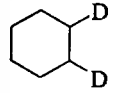
6. Дигидромирцен $C_{10}H_{18}$ образуется в результате присоединения 1 моль водорода к мирцену. Каталитическое гидрирование дигидромирцена приводит к $C_{10}H_{22}$. При окислении дигидромирцена перманганатом калия получаются соединения:

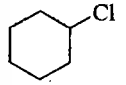


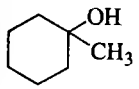
Установите структуру мирцена — монотерпена, обнаруженного лавре благородном.

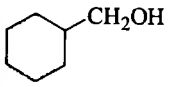
7. Бром (1 моль) при взаимодействии с 1,3,5-гексатриеном образу- только два продукта: 1,6-дибром-2,4-гексадиен и 5,6-дибром-1,3-гек- иен. Предложите механизм реакции.

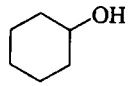
8. Предложите методы синтеза следующих соединений, исходя из клических соединений и любых неорганических реагентов:

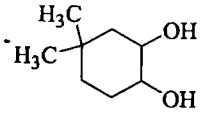
а) 

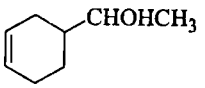
б) 

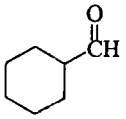
в) 

г) 

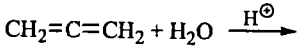
д) 

е) 

ж) 

з) 

9. Предложите механизм реакции гидратации аллена в кислой е:



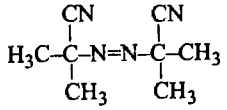
аллен

10. Как протекает гидрирование 1,3-бутадиена:
а) водородом в присутствии катализатора (Pd, Pt, Ni);
б) действием натрия в спирте?
Предложите механизм реакции в каждом случае.

11. Напишите схему полимеризации бутадиена в присутствии ме- лического натрия, если известно, что полимер содержит около 70% ньев 1,2-присоединения и 30% звеньев 1,4-присоединения. Предло- е механизм реакции.

12. Предложите механизм реакции сополимеризации бутадиена и изобутилена в присутствии $BF_3 + HF$.

13. Хлоропреновый каучук получают радикальной полимеризацией хлоропрена $CH_2=CCl–CH=CH_2$. Предложите механизм реакции, в качестве инициатора используйте:



азо-*бис*(изобутиронитрил)

14. Осуществите следующие превращения:

а) $CH_2=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH} Б \xrightarrow{Br_2} В \xrightarrow[\text{(спирт)}]{2KOH} Г \xrightarrow{HBr} Д$

б) $\xrightarrow[h\nu]{Br_2} A \xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH} Б \xrightarrow[160\ ^\circ C]{CH_2=CH-CH=CH_2} В \xrightarrow[\text{холод}]{KMnO_4} Г$

XIII. Природные изопреноиды. Терпены

Выделение органических соединений из растительного сырья осуществляется человеком издревле. При всем разнообразии технологий и приемов получают две большие группы органических веществ: водорастворимые (углеводы, аминокислоты, белки, витамины, алкалоиды и др.) и нерастворимые в воде, среди которых — это, в первую очередь, эфирные масла, смолы, живица.

Смола, выделяющаяся при надрезе (подсочке) коры и наружных слоев древесины растущего хвойного дерева, называемая *живицей*, и *эфирные масла* — летучие маслянистые вещества (не оставляют масляного пятна после испарения на поверхности бумаги, ткани), образующиеся в растениях, особенно в цветах, обладающие приятным запахом, давно нашли разнообразное применение.

Эфирные масла выделяют из растений отгонкой с водяным паром, экстракцией растворителями, отжиманием (прессованием).

Живицу подвергают перегонке с водяным паром, получая жидкую фракцию, *скипидар*, с т. кип. 155–180 °С, и твердую смолу, *канифоль*, которая размягчается при 70 °С. Скипидар применяется как растворитель (один из первых, вошедший в практику еще в средневековье) смол, жиров, лаков, каучука, для приготовления красок, получения камфоры, терпинеола, в медицине и т. д. Разнообразное применение (при производстве сиккативов, лаков, мыла и др.) находит и канифоль.

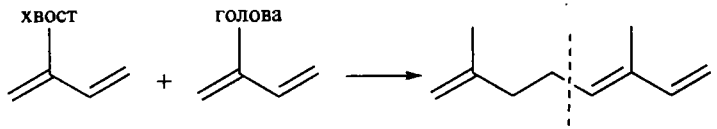
Выяснилось, что природные соединения, входящие в состав скипидара, эфирных масел, являются углеводородами или их кислородсодержащими производными (спирты, альдегиды, кетоны), имеющими углеродный скелет, составленный из изопреновых фрагментов, которые соединены

Таблица 13-1

Классификация терпенов

Тип терпена	Число изопреновых звеньев	Число атомов углерода
Монотерпены	2	10
Сесквитерпены	3	15
Дитерпены	4	20
Тритерпены	6	30
Тетратерпены	8	40

по типу «голова–хвост» (изопреновое правило, Ружичка, 1921). Такие соединения называют терпенами (более подробно см. [1, 34, 47]).



изопрен (C_5H_8) оцимен ($C_{10}H_{16}$)

Терпенами либо изопреноидами являются также витамины группы А, стероиды, гормоны, смоляные кислоты, природный каучук и др. Изопреноиды можно рассматривать как продукты полимеризации изопрена и последующих реакций их окисления, дегидрирования, гидрирования, изомеризации, циклизации. По числу изопреновых фрагментов терпены делятся на несколько групп (табл. 13-1).

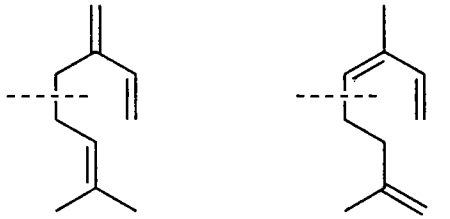
Терпены могут иметь ациклическое (нециклическое) или алициклическое (моно-, би-, три- ... циклическое) строение.

13.1. Монотерпены

Монотерпены, как наиболее летучие среди терпенов (т. кип. 150–220 °С) и имеющие разнообразный запах, представляют особый интерес, многие — в качестве душистых ингредиентов парфюмерно-косметических товаров.

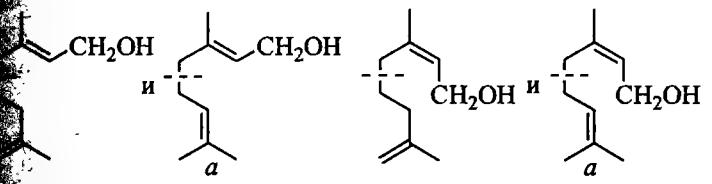
Важнейшие ациклические монотерпы и наиболее важ- их природные источники (даны в скобках) приведены

Углеводороды:

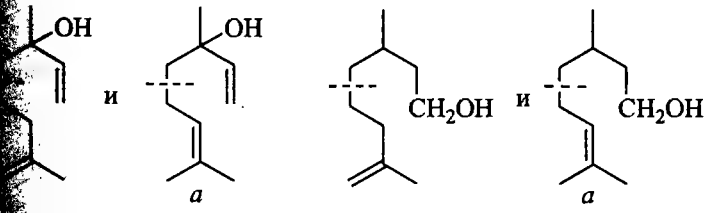


мирцен (лавр благородный) оцимен (базилик)

спирты (природные спирты являются смесями изопро-деновой и изопропенильной форм с преобладанием ой (а)):

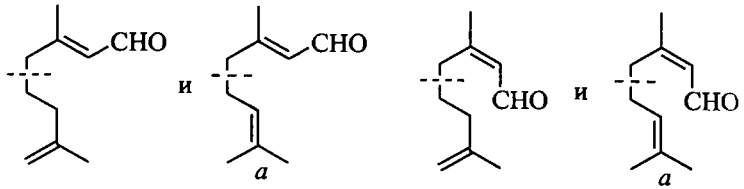


гераниол *транс*-форма овое масло, гераниевое масло) нерол *цис*-форма (бергамотное масло)

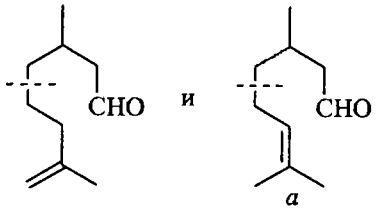


линалоол (лавандовое масло) цитронеллол (розовое масло, лимонное масло)

льдегиды (природные альдегиды также являются сме- изопропилиденовой и изопропенильной форм с пре-нием первой (а)):



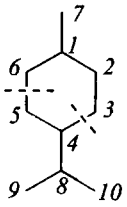
цитраль *a*, или гераниаль — цитраль *b*, или нераль



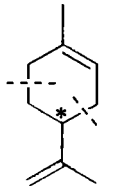
цитронеллаль (лимонное масло)

Моноциклические монотерпены рассматриваются как производные *п*-ментана (4-изопропилметилциклогексана):

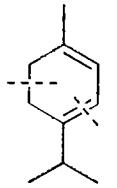
углеводороды:



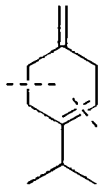
п-ментан



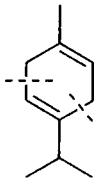
лимонен (лимон, тмин, сельдерей, хвоя сосны, пихты)



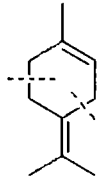
α-терпинен (кардамон, кориандр)



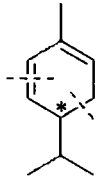
β-терпинен



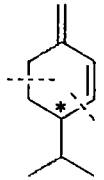
γ-терпинен (кардамон, кориандр, лимон)



терпинолен (кориандр)

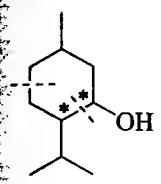


α-фелландрен (укроп, имбирь)

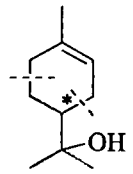


β-фелландрен (хвоя пихты сибирской)

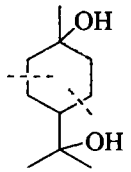
спирты, кетоны:



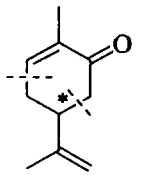
ментол (перечная мята)



α-терпинеол (кардамон)



терпин

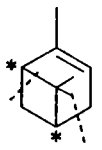


карвон (тмин, кудрявая мята)

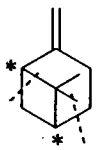
Многие моноциклические монотерпены обладают оптической активностью (в приведенных выше формулах помечены *) и существуют в природе в виде оптических изомеров или рацематов. Так, (+)-лимонен содержится в масле апельсина, (–)-лимонен является одним из основных компонентов эфирных масел, получаемых из сосновой и пихтовой хвои. (–)-Ментол, выделяемый из масла перечной мяты, применяют как антисептическое и анестезирующее вещество в парфюмерии, пищевой промышленности — для придания мятного запаха и вкуса. Присоединением к лимонену одной молекулы воды получают терпинеолы, в основном α-терпинеол, двух — терпин (*цис-* и *транс*-формы), трех — терпингидрат (кристаллогидрат терпина). Последний применяют при заболеваниях верхних дыхательных путей как отхаркивающее средство.

Из бициклических монотерпенов отметим в первую очередь *α*- и *β*-пинены, камфен, Δ^3-карен — основные компоненты скипидара, отвечающие за его запах, а также борнеол, который в виде ацетата содержится в большом количестве в хвое пихты сибирской, и камфору.

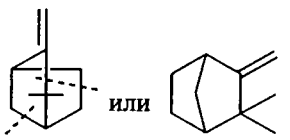
карен



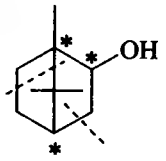
α-пинен



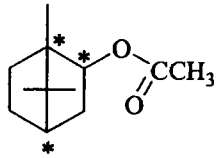
β-пинен



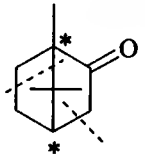
камфен



борнеол



борнилацетат



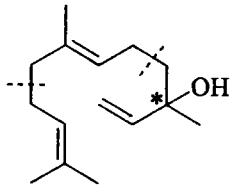
камфора

(+)-Камфору получают перегонкой с водяным паром древесины камфорного дерева (японского), (±)-форму — синтетически из α-пинена. Она находит широкое применение в качестве пластификатора при получении целлулоида, в производстве взрывчатых веществ, репеллента (против моли, комаров). (+)-Камфора является известным лекарственным веществом, применяемым в качестве стимулятора дыхания, кровообращения, работы сердца при сердечной слабости, коллапсе, оказывает болеутоляющее (при ревматизме), антисептическое действие (зубные капли). (–)-Камфора встречается в некоторых видах полыни.

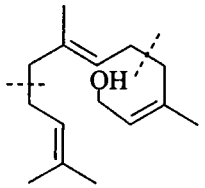
13.2. Сесквитерпены

Сесквитерпены — вязкие жидкости с т. кип. от 250 до 280 °С — относятся к ациклическим, моно-, би-, трициклическим соединениям.

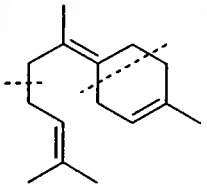
Примеры некоторых сесквитерпенов и важнейшие их источники приводятся ниже:



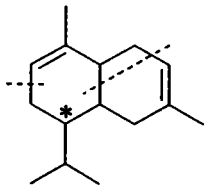
неролидол
(перуанский бальзам,
цветы померанца)



фарнезол
(цветы акации, липы,
мускатный орех)

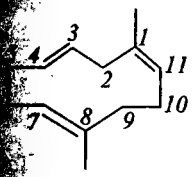


бисаболен
(лимонное масло,
хвоя пихты сибирской)

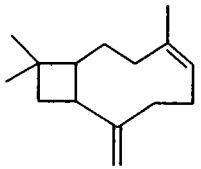


α-кадинен
(скипидар из сосны,
кедра сибирского)

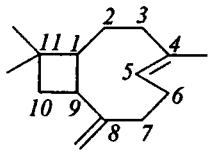
аспространенными сесквитерпенами, содержащими оциклы близкого строения, являются гумулены и каллены, существующие в виде геометрических изо-



, или α-кариофиллен
ь, пихта сибирская)



γ-кариофиллен
(гвоздика)



β-кариофиллен
(гвоздика,
пихта сибирская)

остав скипидара, эфирных масел различных растений уется в широких пределах как по типу компонентов, по их соотношениям и зависит от многих факторов: ба выделения, разделения, вида растения и его части, ни года, возраста, местности произрастания растения

становление состава и строения компонентов эфирных число которых может достигать нескольких сотен, ся до сих пор сложной, актуальной задачей. В качестмера в табл. 13-2 приведен состав летучих фракций, нных из хвои, коры, живицы пихты сибирской отгонводяным паром, из хвои пихты сибирской экстракцией углекислотой при 25 °С, 6,5 МПа.

едставляет интерес сравнение состава экстрактов ихты сибирской водой (так называемое пихтовое

Таблица 13-2

Состав летучих фракций из хвои, коры, живицы пихты сибирской (Abies sibirica), %

№	Соединения	Отгонка с водяным паром			CO_2-экстракция
		хвоя*	кора**	живица**	хвоя
1	Борнилацетат	30–43	18	–	13,9
2	Борнеол	3–10	2	–	19
3	Терпинеолы	–	–	–	3
4	Монотерпены:	35–43	–	43	9–10
	α-пинен	10	15–30	13,3	2,4
	β-пинен	10	9–12	10,3	–
	Δ^3-карен	–	4–6	2,1	2,2
	камфен	18–20	7–10	10,3	0,4
	β-фелландрен	–	9–13	4,7	–
	лимонен	–	2,9	0,9	1,6
	сантен	2–4	0,5	13,0	1,1
5	Сесквитерпены:	–	8,9	–	45
	кариофиллены	–	(8)	(28)	4
	муролены	–	–	(2)	6,8
	β-гумулен	–	(7)	(41)	2,3
	кадинены	–	–	–	22,7
	β-бисаболен	–	(2,4)	(22)	8,1
	лонгифоллен	–	(0,9)	–	1,4

* По данным Крылова Г. В. и др. [67].

** По данным Пентеговой В. А. и др. [66].

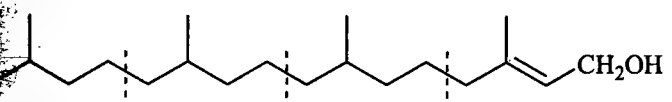
Примечание. Цифры в скобках относятся к содержанию сесквитерпенов.

масло) и углекислотой. Последний содержит больше труднолетучих продуктов — спиртов, витаминов, воскообразных, сесквитерпенов (данные предоставлены старшим научным сотрудником Новосибирского института органической химии СО РАН В. Н. Кобриной). Напротив, пихтовое

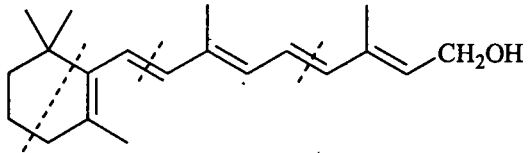
состоит главным образом из легколетучих монотер- и борнилацетата. По этой причине пихтовое масло скипидарно-камфорный запах, а углекислотный акт — хвойный и поэтому более интересен по составу изиологически активный препарат и отдушка для пар-рно-косметических изделий.

Дитерпены

Наиболее распространенными представителями дитер- являются дитерпеновый спирт *фитол*, входящий став хлорофиллов, зеленых пигментов листьев расте- и *витамин* A_1 (*ретинол, аксерофтол*), который содер- в рыбьем жире, яичном желтке, молоке, других про-ах.



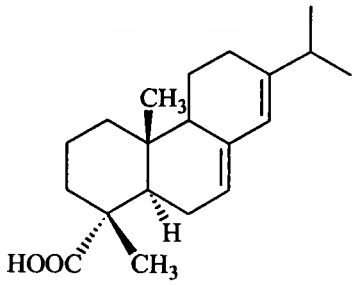
фитол



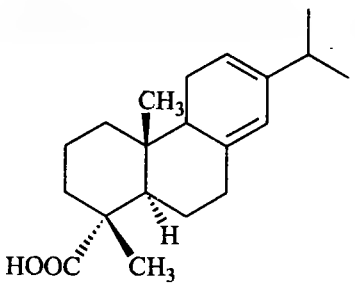
витамин A_1

ольшая потребность в витамине A_1, применяемом естве добавки к пищевым продуктам, не может быть ворена только за счет природных источников, по- в ряде стран его получают синтетически, в основном онона [1, 45].

римерами трициклических дитерпенов служат смоля- кислоты канифоли, например, *абиетиновая кислота*, я является одним из основных компонентов кани- и *левопимаровая кислота*.



абиетиновая кислота

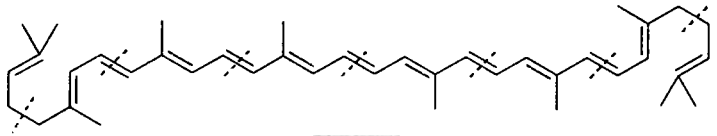


левопимаровая кислота

13.4. Каротиноиды

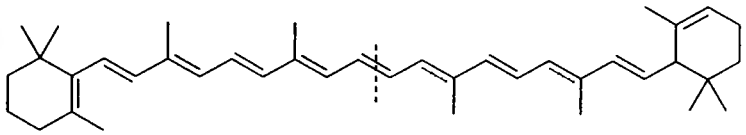
В группу тетратерпенов входят сильноненасыщенные терпеновые углеводороды и их гидроксилпроизводные, окрашенные в желтый, оранжевый, красный цвета, широко распространенные в природе.

Красная окраска помидоров, плодов шиповника и многих других плодов обусловлена в основном наличием *ликопина.*

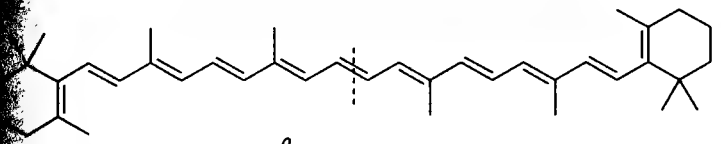


ликопин

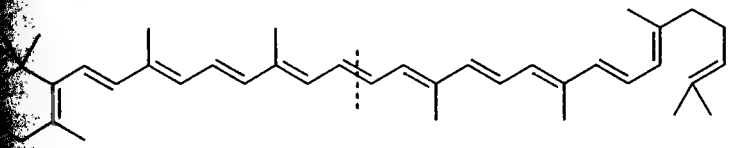
Красящим веществом моркови являются каротины, которые содержатся также в листьях растений, во многих цветах, плодах, животных организмах и продуктах (в жире, молоке, сыворотке крови, яичном желтке). Известны три изомерных каротина, называемых α-, β-, γ-каротинами:



α-каротин



β-каротин



γ-каротин

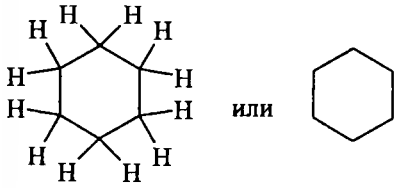
β-Каротин в животном организме расщепляется ферментативно на две молекулы витамина A_1, по этой причине его называют провитамином A_1. Из α- и γ-каротинов при таком расщеплении образуется только одна молекула витамина A_1. Места расщепления отмечены пунктиром. Именно поэтому ценный β-каротин получают в промышленности.

XIV. Циклоалканы

Наряду с ациклическими широко распространены и известны циклические органические соединения, причем в природе циклических соединений даже больше, чем ациклических. Среди них, например, большинство терпенов, антибиотиков и алкалоидов, нуклеиновые кислоты, красители, гетероциклические соединения и т. д.

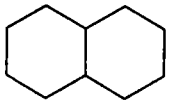
Алициклические органические соединения — это циклические углеводороды, содержащие в цикле только атомы углерода.

Циклоалканы — это насыщенные углеводороды с циклическим углеродным скелетом, одним или несколькими. Циклоалканы делятся на моноциклоалканы (один цикл), спираны (один атом углерода общий), конденсированные (два атома углерода общие), мостиковые (общие три и более атомов углерода), ансамбли циклов. Циклические системы, образованные за счет механических факторов, — это катенаны, ротаксаны, узлы (см. раздел 2.7).

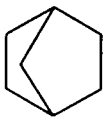


или

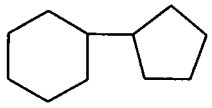
моноциклический углеводород



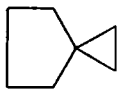
конденсированный бициклический углеводород



мостиковый бициклический углеводород



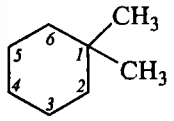
ансамбль циклов



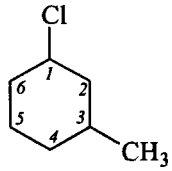
спиран

Номенклатура циклоалканов

Названия моноциклоалканов образуются добавлением ставки цикло- к названиям соответствующих линейных нов. Положение заместителей в замещенных циклоал- указывают цифрой, нумерацию осуществляют так, сумма цифр в названии была наименьшей.



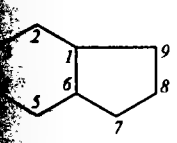
,1-диметилциклогексан



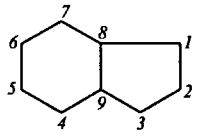
3-метил-1-хлорциклогексан

Конденсированные и ***мостиковые алканы*** называют, дя из общего числа атомов углерода в кольцевых сис- х, с добавкой приставки бицикло-, трицикло- и т. д. адратных скобках указывают (в порядке уменьшения) а атомов углерода в каждой из цепей, соединяющих ые атомы. Узловые атомы — наиболее замещенные ы углерода циклической системы, связанной между со- мостиковой цепью.

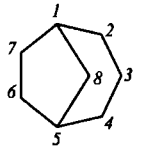
Нумерацию в конденсированных и мостиковых алка- ведут, начиная с одного из узловых атомов по самому ному пути к первому узловому атому, затем нумерует- тавшаяся часть.



кло[4,3,0]нонан

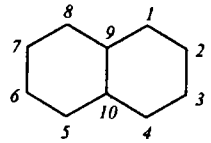


бицикло[4,3,0]нонан



бицикло[3,2,1]октан

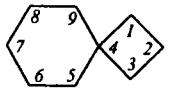
Нумерацию атомов в конденсированных алканах мож- кже осуществлять, начиная с малого цикла, пропуская ой атом, по или против часовой стрелки, чтобы в на- ии сумма цифр, указывающих положение заместите- была наименьшей.



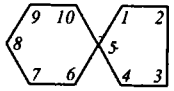
бицикло[4,4,0]декан
(декалин)

Вместе с тем многие конденсированные алканы имеют тривиальные названия. Например, бицикло[4,4,0]декан имеет название декалин.

Спироалканы называют, соединяя приставку спиро- с названием *н*-алкана, содержащего такое же число атомов углерода, что и в кольцевых системах. В квадратных скобках указывают число атомов углерода (в порядке увеличения) в цикле без узлового углерода. Нумерация идет с ближнего к спиро-атому конца меньшего кольца, проходя после спиро-атома большое кольцо в таком направлении, чтобы сумма цифр, указывающих положение заместителей и кратных связей, была наименьшей.



спиро[3,5]нонан



спиро[4,5]декан

14.2. Строение моноциклоалканов

Особенностью строения циклоалканов является ограничение вращения вокруг простых С–С связей в кольцевых системах. Степень ограничения вращения зависит от размера кольца. Циклоалканы также характеризуются разной стабильностью цикла. В зависимости от размера различают циклы:

- малые (3- и 4-членные),
- нормальные (5-, 6-, 7-членные),
- средние (8–11-членные),
- большие (макро) (12- и более членные).

А. Байер (1885 г.) предложил «теорию напряжения» для объяснения различной устойчивости циклов, согласно которой чем больше отклонение валентного угла в цикле от нормального в алканах (109° 28′) («напряжение»), тем цикл легче разрушается. Деформации углов в циклоалканах по Байеру представлены в таблице 14-1.

Таблица 14-1

Теплота сгорания и энергии напряжения циклоалканов

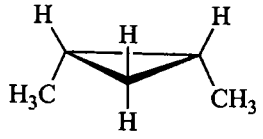
...ер ...ла,	Теплота сгорания ($\Delta H_{сгор}$), кДж/моль	Энергия напряжения ($\Delta H_{сгор} - n \cdot 658{,}6$), кДж/моль	Энергия напряжения на одну CH_2 группу, кДж/моль	Искажение тетраэдрического угла по Байеру
...	2091,2	115,5	38,5	24° 44′
...	2743,9	109,5	27,4	9° 44′
...	3320,0	27,2	5,4	0° 44′
...	3951,8	0	0	–5° 16′
...	4635,9	25,9	3,7	–9° 33′
...	5310,3	41,8	5,2	–12° 46′
...2	7917,8	15,1	1,2	–20° 16′

...ой же таблице даны теплоты сгорания и энергии напря...ия циклоалканов, которые находят сравнением экспе...ентально найденной теплоты сгорания и теплоты сгора... нормального алкана с тем же числом атомов углерода. ...ение 658,6 кДж/моль соответствует вкладу одной ...ппы CH_2 в теплоту сгорания *н*-алкана.

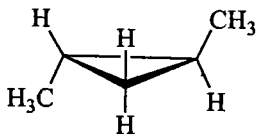
...Теория Байера удовлетворительно объясняет свойства ...их и нормальных циклов, однако предсказание малой ...ильности макроциклов и невозможности их синтеза ...о вскоре опровергнуто. Трудность синтеза макроцик... как показал Ружичка, связана с малой вероятностью ...ечи двух концов углеродной цепи при циклизации. ...но по этой причине образование макроциклов воз... только в очень разбавленных растворах, где снижа... возможность межмолекулярного взаимодействия.

...Макроциклы на деле оказались очень стабильными. ...имер, циклогептадеканон выдерживает нагревание до ...С. Ошибочность теории Байера связана с предположе... что циклы являются плоскими. На самом деле плос... оказался только циклопропан!

Циклопропан. Плоская структура кольца делает возможным появление *цис-* и *транс*-изомеров.



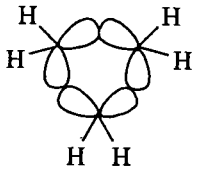
цис-диметилциклопропан



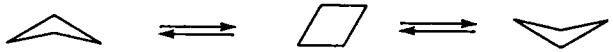
транс-диметилциклопропан

В циклопропане перекрывание sp^3-орбиталей, расположенных в пространстве под углом 109° 28′ при внутреннем угле в 60°, не достигает максимального значения, поскольку они не могут быть направлены друг к другу строго по оси. Это влечет за собой, во-первых, более слабое перекрывание (меньше объем перекрывания орбиталей), во-вторых, частичное боковое перекрывание придает С–С связям π-характер, с делокализацией электронов по типу π-облака, окружающего кольцо. Такие изогнутые σ-связи называют «банановыми».

«Банановые» σ-связи, трехцентровые, двухэлектронные, реализуются в диборане B_2H_6, димерах галогенидов алюминия и др. (см. главу I).

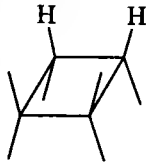


Циклобутан — слегка изогнутая молекула, в которой опускание угла быстро пробегает по всему скелету, уменьшая тем самым угловое напряжение:

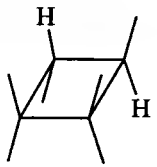


изогнутая конформация — плоская конформация — изогнутая конформация

Относительные (*цис-*, *транс-*) положения атомов водорода в циклобутане сохраняются в пространстве, несмотря на опускание угла:

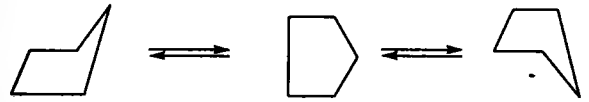


цис-водороды



транс-водороды

Циклопентан имеет неплоскую конфигурацию за счет кания одного из углов, которое быстро «пробегает» по у циклу в результате вращения С–С связей. Относиное (*цис-*, *транс-*) положение атомов водорода при кании угла в циклопентане сохраняется:



изогнутая конформация — плоская конформация — изогнутая конформация

Циклогексан в отличие от C_3 – C_5 циклов существует скольких важных конформациях, взаимопревращения ых представлены на рис. 14.1. Среди этих конформа-

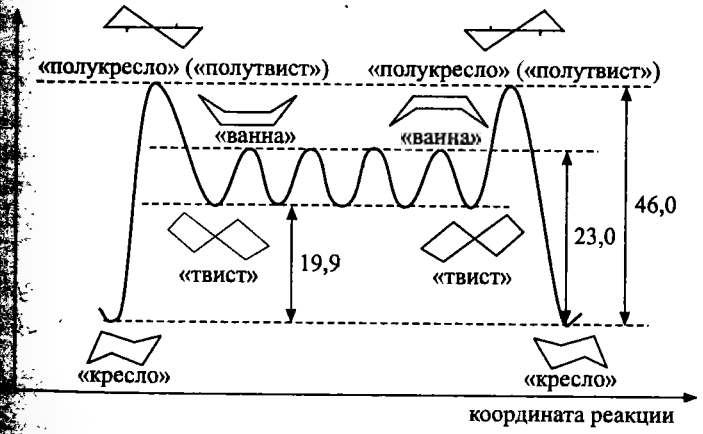
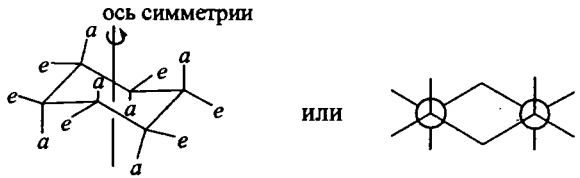


Рис. 14.1. Взаимопревращения конформаций циклогексана

ций наиболее нестабильно «полукресло» («полутвист»), в котором искажение валентных углов наибольшее.

Энергетический барьер между конформациями столь незначителен, а взаимопревращения идут так быстро, что разделить и выделить конформации при комнатной температуре не удается.

Наиболее стабильными конформациями — *конформерами* — являются формы «кресло» и «твист», а не «ванна», как считалось многие годы. Проекции Ньюмена для форм «кресло» и «ванна» подобны заслоненным и заторможенным конформациям этана.



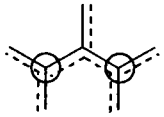
«кресло»

или

проекция Ньюмена

«ванна»

или

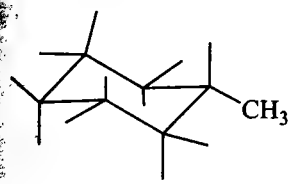


проекция Ньюмена

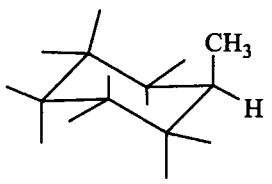
В форме «кресло» в циклогексане шесть связей С–Н как бы параллельны оси симметрии, а атомы водорода этих связей находятся в *аксиальном* (*a*) положении (от латинского *axes* — ось), остальные шесть связей С–Н почти перпендикулярны оси симметрии и направлены к периферии молекулы, эти атомы водорода занимают *экваториальное* (*e*) положение.

В форме «ванна» циклогексан напоминает силуэт парусника, поэтому два атома водорода называют *флагштоковыми* (*f*), два — *бушпритовыми* (*b*).

Для монозамещенных циклогексанов более стабильным по сравнению с аксиальным является экваториальное положение заместителя (соотношение 19 : 1).

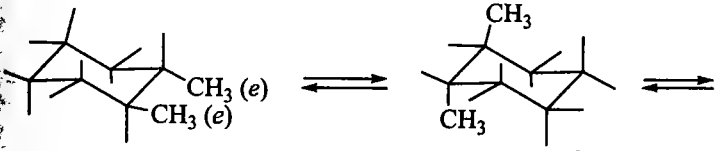


(*e*)-метилциклогексан



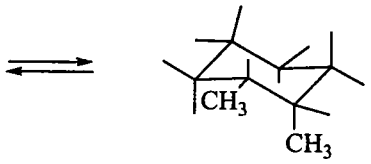
(*a*)-метилциклогексан

Для 1,2-дизамещенных форм «кресло» циклогексанов более стабильным является положение заместителей в экваториальном положении (*транс*-изомер). В этой форме отталкивание заместителей ($E_{взаим}$) наименьшее.



цис(*e*,*e*)-1,2-диметилциклогексан ($E_{взаим}$ = 3,8 кДж/моль)

транс(*a*,*a*)-1,2-диметилциклогексан ($E_{взаим}$ = 15,1 кДж/моль)



цис(*e*,*a*)-1,2-диметилциклогексан ($E_{взаим}$ = 11,3 кДж/моль)

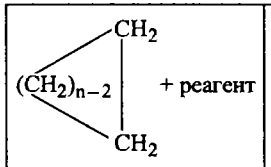
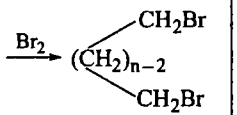
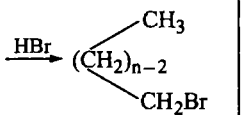
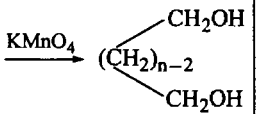
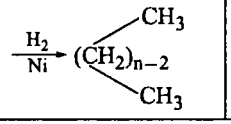
Конверсия «кресло – кресло» не вносит изменений *цис-*, *транс*-отношения заместителей. Ориентация заместителей в *a-*, *e*-положениях и конформационная подвижность кольца серьезно влияют на реакционную способность. За работы по связи геометрии и реакционной способности циклогексана Нобелевской премии в 1969 г. удостоены Д. Бартон и О. Хаксли.

3. Химические свойства циклоалканов

Большие угловые напряжения малых циклов способствуют разрыву цикла и делают их более реакционноспособ-

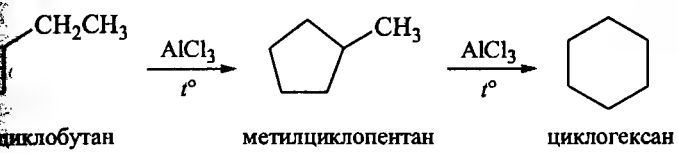
Таблица 14-2

Химические свойства циклоалканов

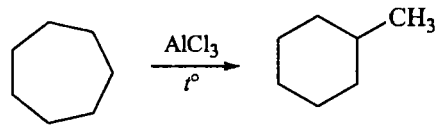
 + реагент	Этилен, $n = 2$	Циклопропан, $n = 3$	Циклобутан, $n = 4$	Циклопентан, $n = 5$	Циклогексан, $n = 6$
	Очень энергично	Медленно	Инертен	Инертен	Инертен
	Энергично	Медленно	Инертен	Инертен	Инертен
	Энергично	Инертен	Инертен	Инертен	Инертен
	Энергично, 25 °C	Энергично, 120 °C	Энергично, 200 °C	Инертен	Инертен

ными по сравнению с углеводородами с открытой цепью и нормальными циклами. Малые циклы вступают в некоторые реакции, характерные для алкенов, реакции присоединения. Нормальные циклы малореакционноспособны и напоминают по свойствам *н*-алканы, вступая главным образом в реакции замещения (табл. 14-2).

Для циклоалканов характерны перегруппировки с уменьшением или увеличением размера цикла. Такие перегруппировки до стабильных 5- или 6-членных циклов являются основными реакциями при каталитическом крекинге:



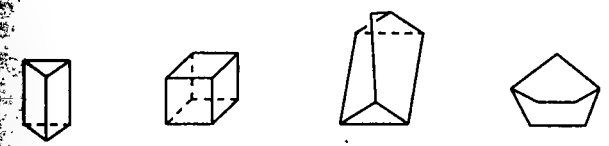
иклобутан метилциклопентан циклогексан



циклогептан метилциклогексан

Полиэдрические органические соединения

последние годы внимание химиков привлекают орга-кие соединения, представляющие собой объемные иклические структуры. Такие структуры, помимо те-ческого интереса, могут представлять большое прак-кое значение. Некоторые из этих полиэдров представ-ниже:



ризман кубан квадрициклен норборнан

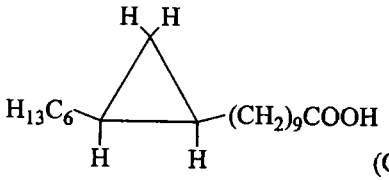
собый интерес среди полиэдров вызывает адамантан, тавляющий собой фрагмент кристаллической решет-иаза. Выделенный впервые в 1933 г. из сырой нефти и зированный в 1941 г., адамантан и его производные сивно изучаются в настоящее время, привлекая вни-термостойкостью, инертностью и другими интерес-свойствами.

адамантан диамантан

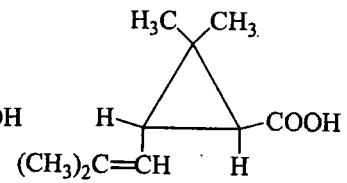
14.5. Практическое значение циклоалканов

Как отмечалось ранее, производные циклоалканов широко распространены в природе. Приведем некоторые примеры таких соединений.

Циклопропановое кольцо отмечено в лактобацилловой кислоте (липоидная фракция Lactobacillus arabinosus), хризантемовой кислоте (пиретрин — действующее начало инсектицида далматского порошка, выделенного из далматской ромашки Chrysanthemum cinerarifolium):

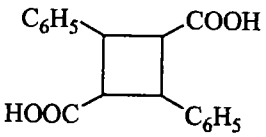


лактобацилловая кислота

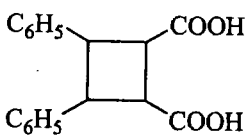


(+)-хризантемовая кислота

Из природных соединений, содержащих циклобутановый фрагмент, можно отметить изомерные труксиновую и труксиловую кислоты, которые образуются при гидролизе попутных кокаину алкалоидов из листьев Coca:

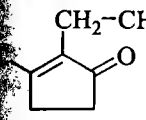


труксиловая кислота

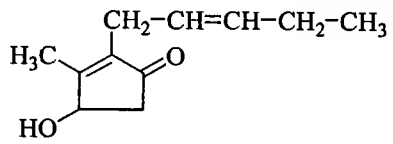


труксиновая кислота

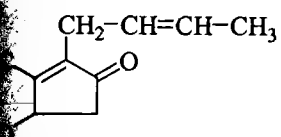
Циклопентан и его алкилпроизводные широко представлены в нефти, циклопентановый цикл — в природных соединениях. Примерами могут служить жасмон — душистое вещество жасмина, пиретролон, цинеролон, которые в виде эфиров с хризантемовой кислотой входят в состав пиретрина и цинерина, апокамфорная и камфорная кислоты — продукты расщепления японской камфоры:



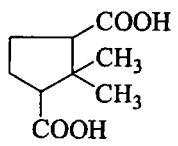
жасмон



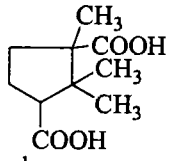
пиретролон



цинеролон

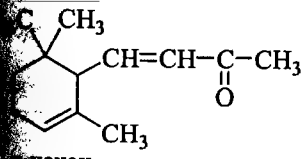


апокамфорная кислота

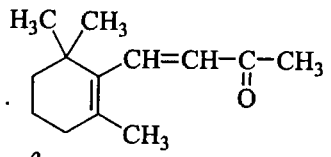


камфорная кислота

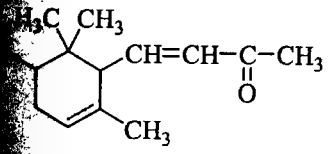
Циклогексан и алкилциклогексаны входят в больших количествах в состав нефти, например, кавказской, американской. Циклогексановый цикл широко представлен в природных соединениях. Вот некоторые примеры. Иононы, обладающие интенсивным запахом фиалки, найдены в эфирном масле из Boronia megastigma, ироны — в эфирном масле душистого корня (Iris florentina Ipallida).



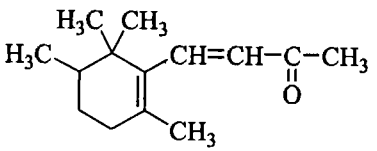
α-ионон



β-ионон

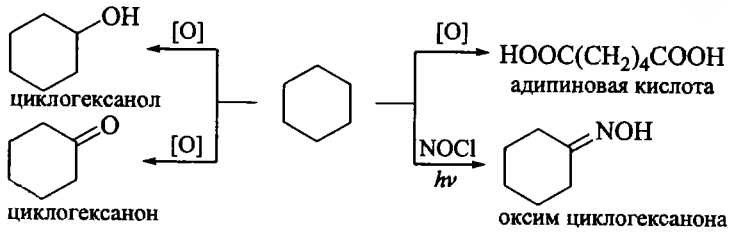


α-ирон



β-ирон

Циклогексан широко используется в качестве растворителя, но наиболее важной областью его применения является производство полиамидов. Окисление и оксимирование циклогексана дают исходные продукты для синтеза полиамидов:



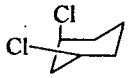
Задачи и упражнения

1. Напишите структурные формулы всех изомерных циклоалканов состава C_6H_{12} (только структурные изомеры). Дайте названия всем углеводородам.

2. Дайте названия приведенным ниже соединениям:

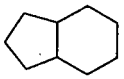
а)

в)

д) 

б)

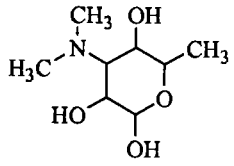
г)

е) 

3. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров для следующих соединений:

а) 1,2,3-триметилциклобутан;
б) 1,3-дихлорциклопентан;
в) 2-метилспиро[3,4]октан;
г) 1-метилбицикло[4,4,0]декен-1;
д) 1,2,3-триметилциклогексан;
е) 1-этилбицикло[3,2,1]октен-2;
ж) декалин;
з) бициклопентил.

4. Нарисуйте наиболее устойчивую конформацию микоминозы — продукта расщепления антибиотика магналицина:



микоминоза

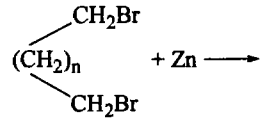
5. Какие продукты образуются при взаимодействии метилциклопропана со следующими веществами:

а) с водородом (в присутствии Ni);
б) с бромом;
в) с бромистым водородом?

6. Сравните отношение к действию бромистого водорода:
а) циклопропана; в) циклогексана;
б) циклобутана; г) пропилена.
Приведите уравнения реакций, если они возможны.

7. Предложите способы получения метилциклопропана:
а) из дигалогенпроизводного;
б) пиролизом солей дикарбоновых кислот.

8. Почему синтез макроциклов осуществляется в разбавленных растворах? Покажите это на примере реакции



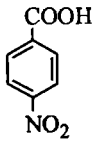
9. Осуществите синтез α- и β-иононов из цитраля *a* или *b*.

10. Осуществите следующие превращения:

а) $CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[400\ ^\circ C]{Cl_2}$ А $\xrightarrow{Na}$ Б $\xrightarrow[ROOR]{2HBr}$ В $\xrightarrow{Zn}$ Г $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ Д $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$ Е

б) $CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[400\ ^\circ C]{Cl_2}$ А $\xrightarrow[ROOR]{2HBr}$ Б $\xrightarrow{Zn}$ В $\xrightarrow{KMnO_4}$ Г

в) $HOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow[t^\circ]{CaO}$ А $\xrightarrow[Ni]{H_2}$ Б $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ В $\xrightarrow[(спирт)]{KOH}$ Г $\xrightarrow[H_2O]{O_3}$ Д

г) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}(CH_2)_3{-}CH_3 \xrightarrow[t^\circ]{Pt}$ А $\xrightarrow[конц.\ H_2SO_4]{конц.\ HNO_3}$ Б $\xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7}$ 

XV. Ароматические углеводороды (арены)

Ароматическими называют углеводороды, содержащие бензольное ядро. Необходимость выделения таких углеводородов в отдельный ряд связана с особыми химическими свойствами аренов, отличными от свойств других ненасыщенных соединений, как циклических, так и нециклических.

15.1. Строение бензола

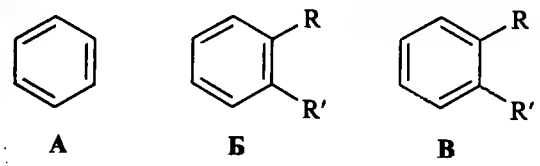
В 1825 г. М. Фарадей выделил из светильного газа углеводород, который оказался тождественным веществу, полученному Э. Митчерлихом в 1834 г. перегонкой бензойной кислоты. Элементный состав этого вещества, которое Либих назвал позднее бензолом, Э. Митчерлих установил как C_6H_6.

Особое внимание химиков к этому углеводороду на протяжении XX столетия объясняется его специфическими свойствами, решением на его примере ряда принципиальных теоретических проблем органической химии.

Крайняя ненасыщенность (судя по элементному составу) должна бы привести к высокой реакционной способности бензола, склонности к реакциям присоединения, полимеризации. Однако экспериментальные данные выявляют следующие свойства бензола:

- несмотря на ненасыщенность, для него характерны реакции замещения;
- устойчивость к окислению в отличие от алкенов;
- высокая термическая устойчивость.

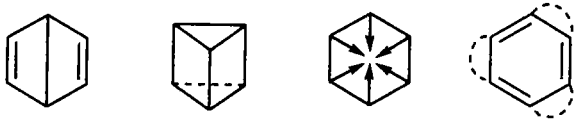
Первая попытка объяснения таких свойств бензола была предпринята в 1865 г. Кекуле, который сделал предположение, что он имеет структуру А:



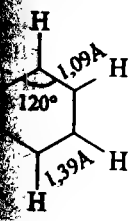
А Б В

В этом случае стали бы возможны два структурных изо- Б и В, однако обнаруживается всегда одно вещество. гда Кекуле в 1872 г. выдвинул предположение о том, бензоле двойные связи не фиксированы и происходит рое перемещение последних (осцилляция):

аряду с формулой Кекуле были предложены и другие улы бензола:



Дьюар (1867) Ладенбург (1869) Армстронг (1887) Тиле (1889)



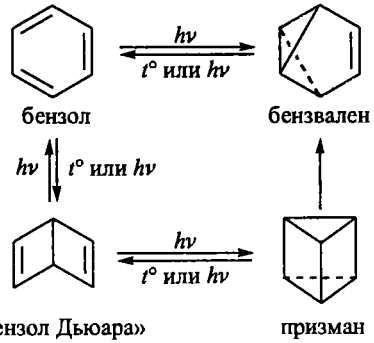
По данным рентгеноструктурного анализа, молекула бензола является плоским правильным шестиугольником с длинами С–С и С–Н связей, соответственно, 1,39 Å и 1,09 Å.

Таким образом, наиболее близки этим данным формулы Тиле и Кекуле с его гипотезой осцилляции.

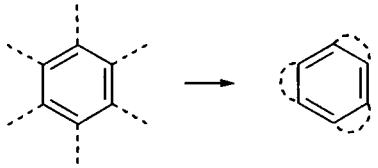
отя классическая формула Кекуле не отражает истинстроения бензола, в частности, равенства связей С–С, менее она используется в литературе по сей день, одостоянно подразумевается выравненность С–С связей.

Наряду с традиционной формулой Кекуле используется и современное изображение молекулы бензола.

Структурные изомеры бензола, такие, как бицикло-[2,2,0]гексадиен-2,5 («бензол Дьюара», Ван-Гамерен, 1963), призман («бензол Ладенбурга», Вийе, 1964), бензвален [68], были получены при фотохимических реакциях. Все они имеют неплоское строение и оказались малостабильными, легко переходя друг в друга и в бензол при нагревании или облучении:



Попытка объяснения свойств бензола (отсутствие структурных дизамещенных изомеров Б и В) была предпринята Тиле, выдвинувшим в 1889 г. теорию «парциальных валентностей». Согласно этой теории, в сопряженных органических соединениях в области простых связей существует частичная двоесвязанность за счет остаточных «парциальных валентностей», природа которых, по теории Тиле, неизвестна.



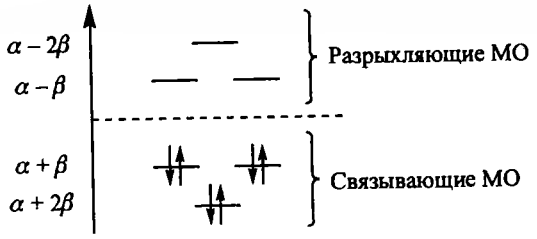


Рис. 15.1. Энергетические уровни π-МО бензола по методу МОХ

Строение бензола стало более понятным только при следовании современными методами. Так, констатируя кт равенства С–С связей, рентгеноструктурный анализ, ественно, не объясняет относительной химической ртности бензола при крайней ненасыщенности, его ано-льной стабильности. Особенности строения и свойств новятся понятными только при квантово-химическом следовании бензола.

Согласно методу молекулярных орбиталей Хюккеля ОХ) бензол имеет шесть π-МО, энергии которых пред-влены на рис. 15.1.

Шесть 2р-орбиталей атомов углерода бензола позволя- построить шесть π-МО (рис. 15.2). В основном, невоз-денном, состоянии шесть π-электронов занимают три МО с наиболее низкой энергией — связывающие π-МО, чем две из них вырожденные.

Порядок связей С–С в бензоле равен $\sqrt{3}$, что, согласно с. 12.1, составляет 1,404 Å, отличие от экспериментально денной длины связи С–С (1,39 Å) незначительное.

Суммарное распределение π-электронной плотности олекуле бензола при совмещении ψ_1-, ψ_2-, ψ_3-молекуляр- орбиталей идеально выровненное.

Энергия резонанса бензола составляет 2β, то есть 0,6 кДж/моль. Это значение практически совпадает с экс-иментально найденной энергией резонанса, вычис-ной из теплот гидрирования циклогексана и бензола ис. 15.3).

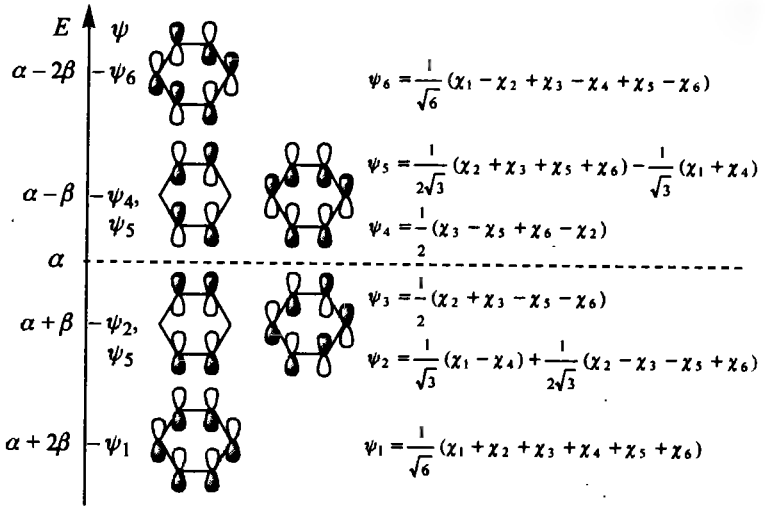


Рис. 15.2. π-Молекулярные орбитали бензола:
заштрихованы отрицательные области волновой функции;
ψ — молекулярные орбитали; χ — атомные орбитали

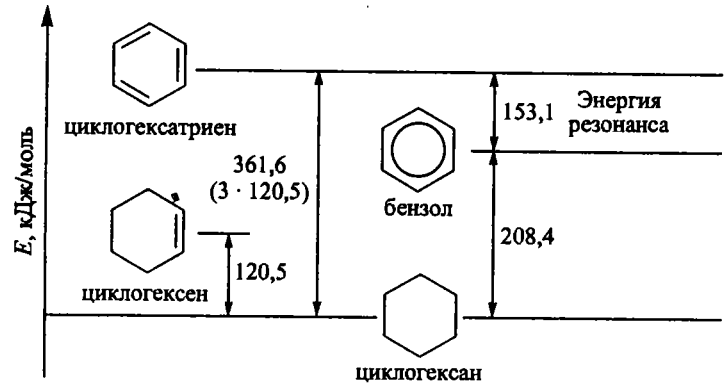


Рис. 15.3. Энергия резонанса бензола, вычисленная на основе теплот гидрирования (циклогексатриен — гипотетическое соединение с изолированными двойными связями)

Очевидно хорошее совпадение рассчитанных методом ОХ и экспериментально найденных параметров молеку- бензола. Выравненность π-электронной плотности, вы- кая энергия резонанса делают бензол аномально стабиль- й молекулой, значительно более инертной в химических акциях по сравнению с обычными ненасыщенными сое- нениями.

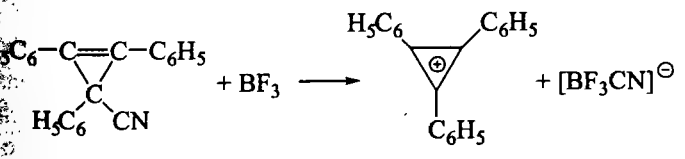
5.2. Ароматичность

Успехи квантово-химических методов исследований по- лили ввести понятие «ароматичность» — это аномально кая энергия невозбужденного состояния, вызванная де- кализацией π-электронов.

Хюккель сформулировал условия, при которых можно гнозировать проявление ароматичности. **Правило Хюк- я: повышенной термодинамической стабильностью ут обладать только такие циклические системы, ко- ые имеют плоское строение и содержат в замкнутой теме сопряжения ($4n + 2$) электронов, где n — целое ло.**

Из правила Хюккеля следует, что ароматичностью мо- обладать плоские сопряженные циклические структу- имеющие 2, 6, 10, 14, … электронов в системе сопряже-

Циклопропен. По Хюккелю, циклопропен не может дать ароматичностью, нарушено требование замкну- и системы сопряжения. Однако циклопропенилий ка- в отличие от радикала и аниона должен обладать аро- ичностью — аномальной устойчивостью, что и показал 58 г. Бреслоу:



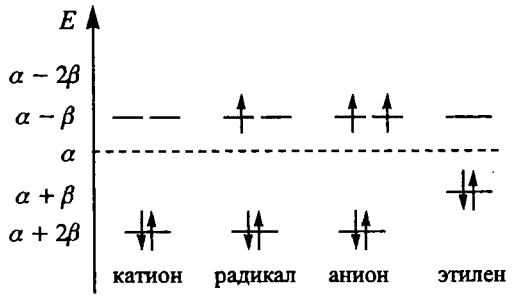


Рис. 15.4. Энергетические уровни π-МО циклопропенилий катиона, радикала, аниона и этилена по методу МОХ

Энергетические уровни π-МО циклопропенильных систем и этилена, полученные по методу МОХ, представлены на рис. 15.4.

Величина $E_{рез}^{кат}$ получается путем сравнения с E_π молекулы этилена, энергия дополнительного электрона равна α:

$$E_\pi^{кат} = 2\alpha + 4\beta,\ E_{рез}^{кат} = 2\beta,\ E_\pi^{рад} = 3\alpha + 3\beta,\ E_\pi^{ан} = 4\alpha + 2\beta,$$

где: α — кулоновский интеграл,
β — резонансный интеграл.

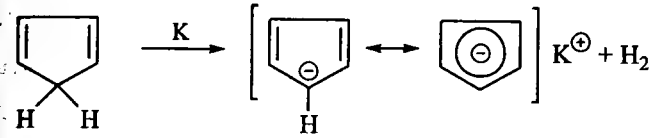
Из приведенных данных очевидна особая устойчивость циклопропенилий катиона.

Циклобутадиен. Число π-электронов в циклобутадиене равно 4, то есть нарушено правило $4n + 2$, следовательно, циклобутадиен должен быть типичным сопряженным диеном, к тому же большие угловые напряжения должны дополнительно стимулировать разрыв цикла. Действительно, получить циклобутадиен в чистом виде не удается.

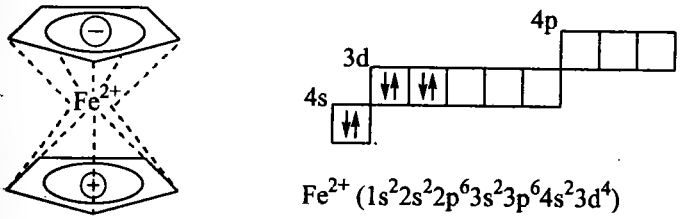
Известны π-комплексы переходных металлов, которые содержат в качестве лигандов циклобутадиен и его производные, например, $C_4H_4Mo(CO)_4$, $C_4H_4Fe(CO)_3$ и др.

Циклопентадиен. Сам циклопентадиен является типичным сопряженным диеном. Однако анион, образующийся при нагревании циклопентадиена с натрием или калием в ксилоле, обладает ароматичностью. В анионе два

деленных электрона не локализованы у одного атома рода, а образуют с π-электронами двойных связей аро-ический секстет. Энергия резонанса циклопентадиени-аниона равна 167,4 кДж/моль.



В 1951 г. была показана способность циклопентадиени-аниона образовывать очень стойкие комплексы с иона-переходных металлов. Одним из таких комплексов явля-ферроцен, структура которого установлена с помощью ттеноструктурного анализа. Ферроцен представляет со-«сэндвич», у которого ион Fe^{2+} расположен между двумя положенными в параллельных плоскостях циклопента-енилий анионами. Связь между железом и циклопентади-лий анионами включает 12 π-электронов обоих колец, и езо приобретает электронную конфигурацию криптона.



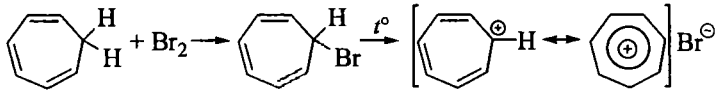
Fe^{2+} $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4)$

Шесть вакантных орбиталей железа (Fe^{2+}) участвуют образовании шести связей по донорно-акцепторному ти-Ферроцен не разлагается при нагревании до 470 °С, тойчив к кислотам, основаниям, обладает химическими йствами, характерными для бензола.

Кроме железа, структуры типа «сэндвича» (металлоце-) с циклопентадиенилий анионом образуют и другие ме-лы, например, Ni, Ti, Co, Ru, Os, Mo, Mn, V, Rh, Ir и др. абильность металлоценов зависит от металла и степени окисления; наиболее устойчивыми являются ферроцен, теноцен, осмоцен, так как в этих соединениях Fe^{2+}, Ru^{2+},

Os^{2+} приобретают электронную конфигурацию инертного газа.

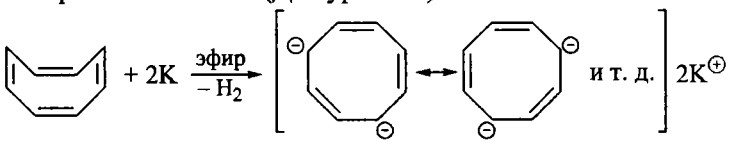
Циклогептатриен. Правило Хюккеля предсказывает ароматичность циклогептатриенилий катиону (тропилий катион), что было объяснено в 1954 году Е. Дерингом.



тропилий катион

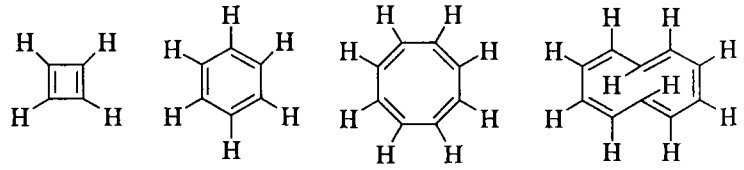
Солеобразный характер бромциклогептатриена (растворим в воде и нерастворим в органических растворителях), впервые обнаруженный Мерлингом в 1891 г., Деринг объяснил легкостью образования тропилий катиона, имеющего ароматический характер.

Циклооктатетраен имеет неплоскую конфигурацию и является типичным ненасыщенным соединением с повышенной реакционной способностью. Однако дианион циклооктатетраена с плоской конфигурацией и 10 π-электронами удовлетворяет требованиям правила Хюккеля и обладает ароматичностью (Д. Курсанов).



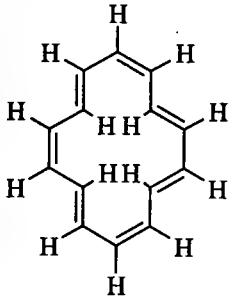
дианион циклооктатетраена

Аннулены. Моноциклические полиены с сопряженными двойными связями с общей формулой $-(CH{=}CH)_n-$ называют аннуленами. Все эти соединения имеют циклическое строение и высоконенасыщенный характер:

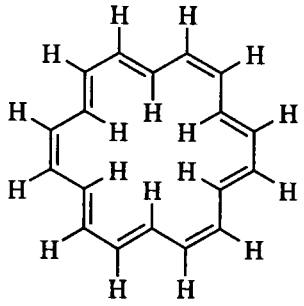


[4]-аннулен (циклобутадиен) [6]-аннулен (бензол) [8]-аннулен (циклооктатетраен) [10]-аннулен

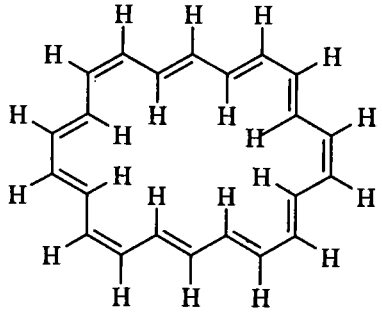
]-Аннулен из-за пространственных затруднений яв- неплоским и поэтому неароматичен и чрезвычайно онноспособен. [14]-, [18]-, [22]-аннулены арома-



[14]-аннулен



[18]-аннулен



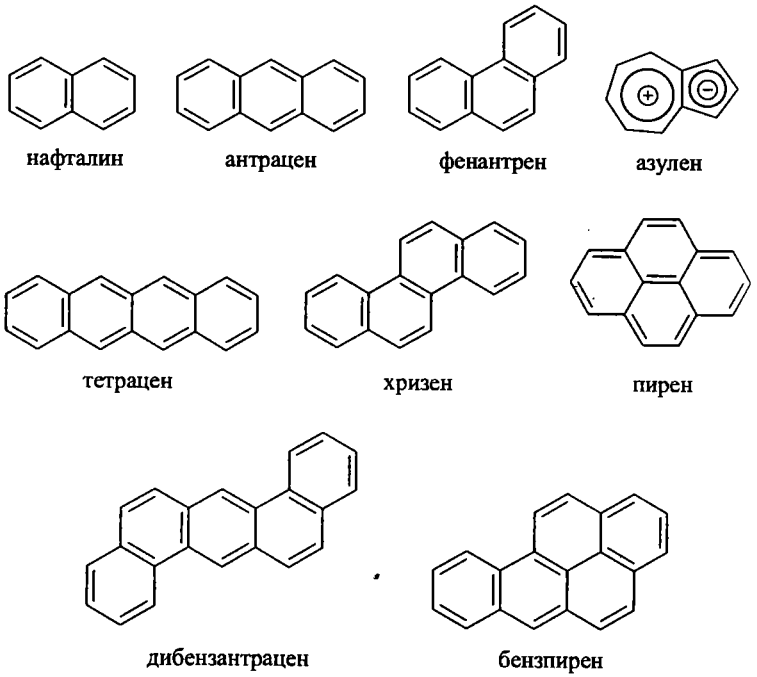
[22]-аннулен

Полициклические ароматические углеводороды. Пра- Хюккеля, строго говоря, относится к моноцикличе- системам, однако с некоторым приближением оно енимо и к полициклическим углеводородам с замкну- истемой сопряжения.

Ароматическими являются нафталин, азулен (10 π-элект-), антрацен, фенатрен (14 π-электронов), хризен, пи- тетрацен (18 π-электронов), бензпирен, дибензантра- 22 π-электрона).

Последние два являются сильными канцерогенными ствами, то есть вызывают рак. Они содержатся в ка-

менноугольной смоле, в табачном дыме, могут образовываться при разложении природных продуктов, в пригаре в результате приготовления пищи (жарение). Канцерогенными свойствами обладает и бензол, что повлекло ограничение на его применение в химических лабораториях.



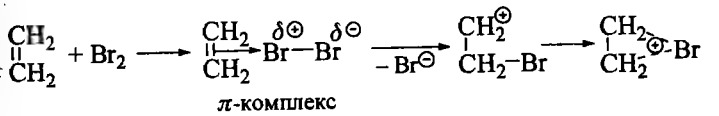
15.3. Химические свойства бензола

Строение бензола, как отмечалось в предыдущем разделе, характеризуется наличием π-электронной плотности, равномерно распределенной вдоль всего остова С–С связей над и под плоскостью, в которой лежат все σ-связи. Очевидно, что геометрически наиболее доступна для атакующей частицы π-связь, а типичными атакующими частицами будут электрон-дефицитные частицы — электрофилы, радикалы, карбены.

5.3.1. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

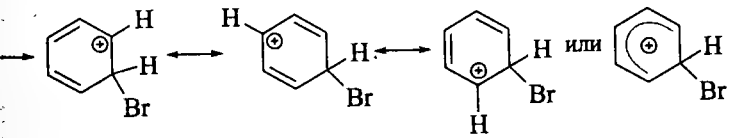
Взаимодействие бензола с электрофилами можно промоделировать на примере реакции бромирования, сравнивая ее с уже известной по разделу 10.3.2.1 реакцией бромирования алкенов.

Первая стадия взаимодействия π-электронов с электрофилом — образование π-комплекса, не требующая большого возмущения π-электронного секстета, представляет собой аналогию первой стадии реакции бромирования этилена. Вторая стадия — переход поляризованной молекулы Br–Br под влиянием поля π-электронов и сольватации в ионную пару, разрыв до ионов, образование карбокатиона:



π-комплекс

π-комплекс

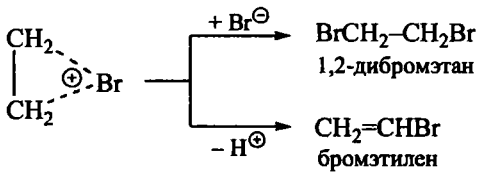


арениниевый ион, или σ-комплекс

Уже на этой стадии проявляется различие в свойствах алкенов и бензола. Образование карбокатиона у бензола требует дополнительной энергии, равной разности энергии резонанса бензола (150,6 кДж/моль) и энергии резонанса «арениниевого» [31] иона (108,8 кДж/моль), она тратится на разрушение ароматического секстета. Очевидно, что для бромирования бензола необходимы более жесткие условия, в частности, более электрофилизованные реагенты. Это достигается применением катализаторов — кислот Льюиса:

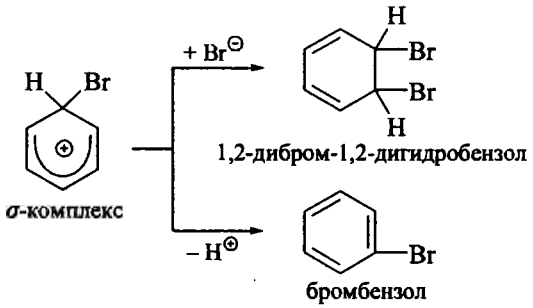
$$Br_2 + FeBr_3 \longrightarrow [FeBr_4]^{\ominus}Br^{\oplus}$$

Последующая стадия стабилизации карбокатиона при бромировании этилена и бензола диаметрально противоположна. Такая стабилизация возможна или путем присоединения аниона, или отщеплением протона. Для этилена явно предпочтительным термодинамически является присоединение, для бензола — замещение:



$$\Delta H^{\text{этилен}}_{\text{присоед}} = -\overset{\text{C–Br}}{284{,}5} - \overset{\text{C–Br}}{284{,}5} + \overset{\text{C–C}_\pi}{263{,}6} + \overset{\text{Br–Br}}{192{,}5} = -112{,}9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\text{этилен}}_{\text{замещ}} = -\overset{\text{C–Br}}{284{,}5} - \overset{\text{H–Br}}{366{,}1} + \overset{\text{C–H}}{430{,}9} + \overset{\text{Br–Br}}{192{,}5} = -27{,}2 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^{\text{бензол}}_{\text{присоед}} = -\overset{\text{C–Br}}{284{,}5} - \overset{\text{C–Br}}{284{,}5} + \overset{\text{C–C}}{263{,}6} +$$

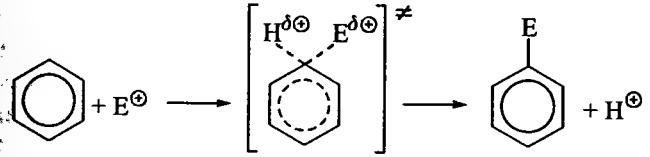
$$+ \overset{\text{Br–Br}}{192{,}5} + \overset{E_{\text{рез}}}{192{,}5} = +22{,}6 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H^{\text{бензол}}_{\text{замещ}} = -\overset{\text{C–Br}}{284{,}5} - \overset{\text{H–Br}}{366{,}1} + \overset{\text{C–H}}{430{,}9} + \overset{\text{Br–Br}}{192{,}5} = -27{,}2 \text{ кДж/моль}$$

Если принять прочность $C–C_\pi$ связи бензола равной прочности $C–C_\pi$ связи этилена (на самом деле они отличаются), то необходимость учета потери энергии резонанса при присоединении как разности энергии резонанса бензо-

(150,6 кДж/моль) и бутадиена (15,1 кДж/моль) делает ещение при бромировании бензола термодинамически ее предпочтительным. В этом случае имеется выигрыш величину энергии резонанса, связанный с восстановлем ароматического цикла.

Детальный механизм реакций электрофильного замеще- в ароматическом ряду более 50-ти лет является предом интенсивного изучения многих известных химиков, их, как Уэланд, Цолингер, Галеви, де ла Мар, Хеммонд, ун, Рид, Ола, Дьюар, Голд, Меландер, Коптюг и др. нципиально вопрос заключался в том, является ли реия одностадийной, идущей через переходное состояние, многостадийной — через образование промежуточного дукта.



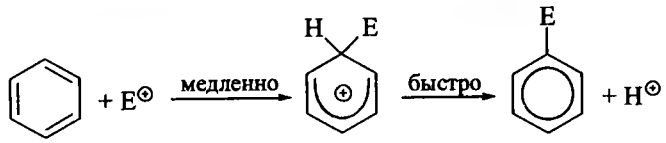
переходное состояние

В первом случае, поскольку разрыв связи С–Н является деляющим скорость реакции, должен наблюдаться перый кинетический изотопный эффект

$$\text{К.И.Э.} = \frac{k_H}{k_D},$$

де: К.И.Э. — кинетический изотопный эффект,
k_H — константа скорости реакции по связи С–Н,
k_D — константа скорости реакции по связи С–D,
то есть К.И.Э. > 1 (связь С–D прочнее связи С–Н).

о втором случае реакция является многостадийной, сходит присоединение электрофильного реагента у с образованием интермедиата (промежуточное соие). Поскольку в этом случае лимитирующей, опрещей скорость замещения стадией является именно вание интермедиата, то К.И.Э. отсутствует (то есть = 1):



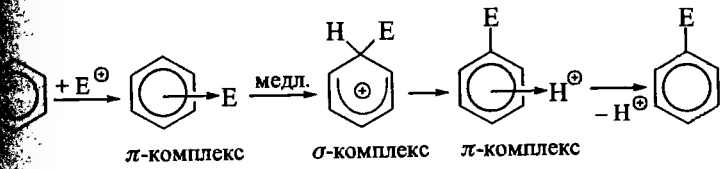
Выбор первого или второго механизма основан в первую очередь на исследовании К.И.Э. и выделении интермедиата — ареноииевого иона (σ-комплекс). Меландер [69] показал, что К.И.Э. в основном отсутствует в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду. Работы химиков в лабораториях Олы (США), Коптюга (СССР) и др., параллельно проходившие в 60-е годы, позволили выделить и неопровержимо доказать существование ареноииевых ионов в основных типах реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Ареноииевые ионы (σ-комплексы), имея целый положительный заряд, влекут резкое изменение электронных спектров поглощения, электрической проводимости. Стабилизация σ-комплексов в суперкислых растворах ($FSO_3H + SbF_5$, $HF + BF_3$, $HF + SbF_5$, $FSO_3H + SO_3$, $FSO_3H + SbF_5 + SO_2$, $CF_3COOH + SbF_5$ и др.) позволила охарактеризовать их методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенографического анализа [31]. Эти достижения в настоящее время позволяют считать механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду многостадийным с промежуточным образованием σ-комплекса.

Следующая проблема связана с вопросом, образуется ли σ-комплекс сразу или ему предшествует быстрое образование аддукта субстрата и электрофильного реагента, если да, то какова его природа. Образование такого аддукта было показано во многих случаях, и ему приписывается структура π-комплекса, в котором не происходит серьезного нарушения ароматического секстета. Существование π-комплекса подтверждается данными УФ-спектроскопии, изменениями в растворимости, давлении пара, температуре замерзания [70]. Относительно природы π-комплекса существует две основные точки зрения. Если донором явля-

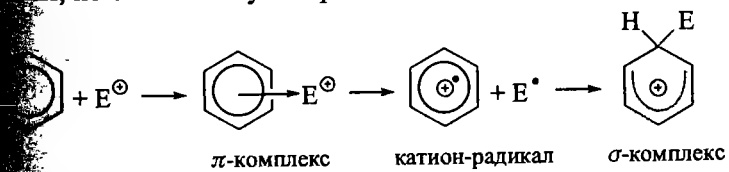
π-электронная система бензола, то электрофил должен
олагаться симметрично над центром молекулы бензола
ар); согласно второй образуется обычная двухэлект-
ая трехцентровая связь электрофила с двумя атомами
рода, как в этилене. Обе точки зрения имеют своих
онников.

Общий механизм реакции электрофильного замещения
оматическом ряду представляется следующим:



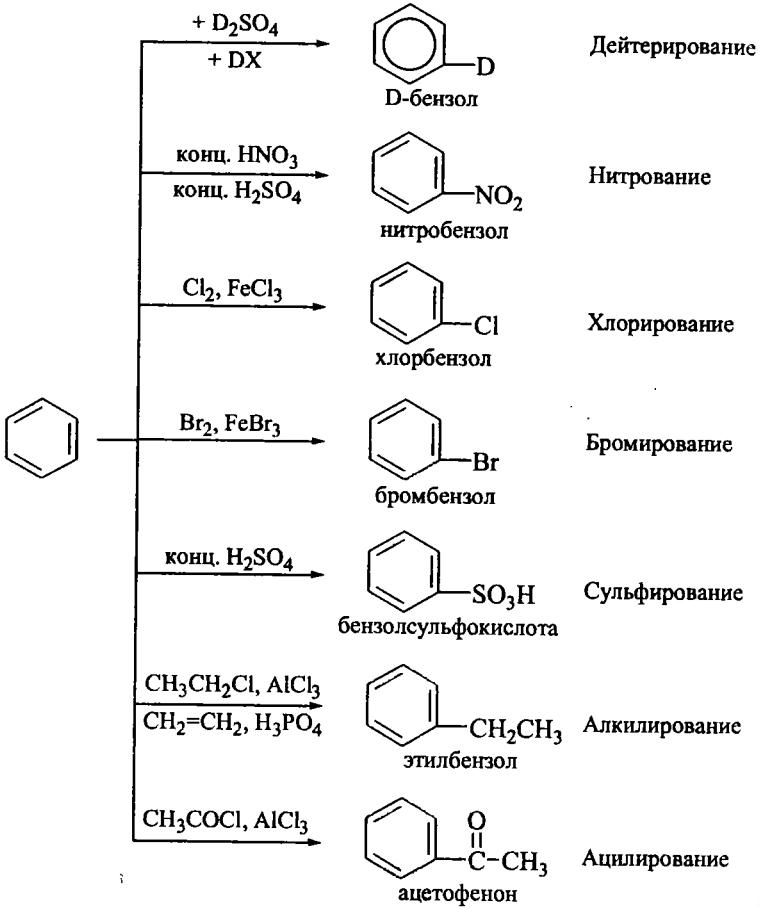
Однако в некоторых случаях образование π-комплек-
может не происходить. Энергетическая диаграмма ре-
и приведена на рис. 15.5.

В последние годы рассматривается еще один возмож-
механизм электрофильного замещения в ароматическом
. Предполагается одноэлектронный перенос с образо-
ем ароматического катион-радикала, который далее
мбинирует с радикалом электрофила до σ-комплекса.
де случаев есть косвенные доказательства в пользу этой
ы, но считать ее универсальной пока нет оснований.



Относительная инертность бензола по сравнению
еном, необходимость использования более сильных

реагентов ограничивают число возможных реакций электрофильного замещения бензола:



Дейтерообмен. D-кислоты вступают с бензолом в реакции водородного обмена, причем чем сильнее кислота, тем выше скорость реакции, как, например, в ряду:

$$D_2SO_4 > D_3O^{\oplus} > C_6H_5OD \gg D_2O$$

Лимитирующей стадией является образование σ-комплекса. При взаимодействии с D_2SO_4 сульфирование идет

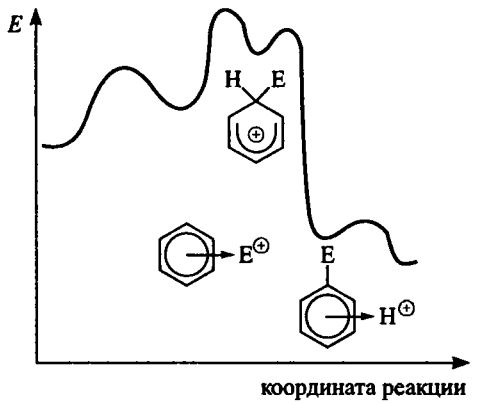


Рис. 15.5. Диаграмма потенциальной энергии в реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

раздо медленнее, поэтому при дейтерообмене образуется значительное количество бензолсульфокислоты.

Нитрование. Нитрование осуществляют нитрующей месью — смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 2). В присутствии серной кислоты азотная кислота ведет себя как основание, в результате генерируется сильная ектрофильная частица — нитроний катион:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H{-}\overset{\oplus}{O}(H){-}NO_2 + HSO_4^{\ominus}$$

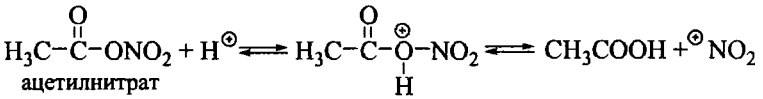
$$H{-}\overset{\oplus}{O}(H){-}NO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + {}^{\oplus}NO_2 + HSO_4^{\ominus}$$

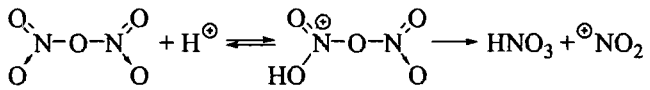
нитроний катион

В отсутствие серной кислоты нитрование идет очень ленно, азотная кислота в этом случае участвует в реак- водородного обмена. Вода резко замедляет нитрова-, так как в ее присутствии концентрация нитроний ка- на резко уменьшается.

Существование нитроний катиона подтверждают его , например, ${}^{\oplus}NO_2[BF_4]^{\ominus}$, ${}^{\oplus}NO_2[ClO_4]^{\ominus}$, которые явля-

ются хорошими нитрующими агентами. Нитрование осуществляют и с помощью других источников нитроний катиона, например, ацетилнитрата, N_2O_5.





При нитровании лимитирующей является стадия образования σ-комплекса, который был идентифицирован в реакциях нитрования аренов в 1973 году Коптюгом и Децииной [31].

Галогенирование. Тепловые эффекты реакции галогенирования бензола имеют значения:

$$\Delta H_{\text{хлорирование}} = -96{,}2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{бромирование}} = -25{,}1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{фторирование}} = -468 \text{ кДж/моль};$$

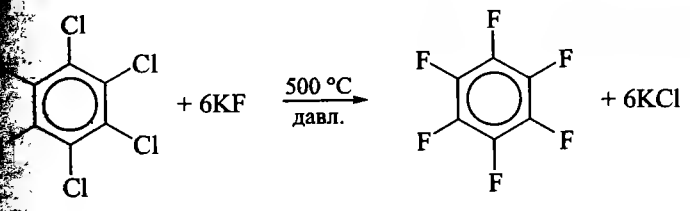
$$\Delta H_{\text{иодирование}} = +62{,}8 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно этим данным, фтор слишком активен (реакция неконтролируема), а иод мало активен при галогенировании бензола. Хлорирование и бромирование бензола осуществляют в присутствии кислот Льюиса ($FeBr_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.), как было показано выше.

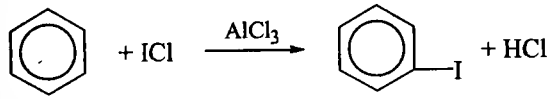
$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^{\oplus} + FeCl_4^{\ominus}$$

Образование σ-комплексов в реакциях хлорирования и бромирования аренов практически одновременно доказали Ола и Коптюг в 1972 году [31].

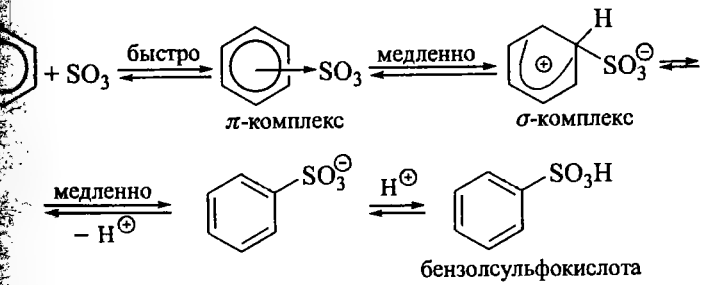
Фторбензолы получают косвенным путем через диазониевые соли или нуклеофильным замещением хлора на фтор (Н. Н. Ворожцов-мл., Г. Г. Якобсон).



Иодбензол можно получить с помощью диазониевых со- а также реагентов, способных генерировать катион $I^{\oplus}$:

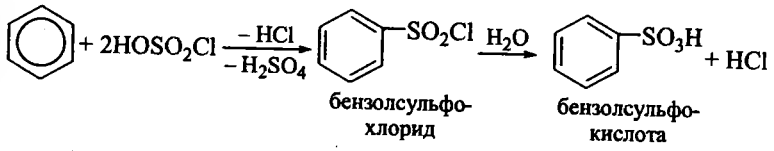


Сульфирование. Установлено, что сульфирующей час- является SO_3, поэтому сульфирование бензола осу- вляют нагреванием с концентрированной H_2SO_4, лучше сумом. Отличительной особенностью данной реакции ется ее обратимость, что можно понять, если принять енной стадией отрыв протона от σ-комплекса, образова- которого доказано в 1972 году Коптюгом и Децииной Поэтому механизм реакции сульфирования бензола и ом случае многостадийный, но реакция обратимая. Та- механизм предполагает наличие первичного К.И.Э., что ло показано Цолингером ($k_H/k_D = 2{,}0$).



Аналогичным образом идет сульфохлорирование бен- Поскольку с сульфохлоридами легче работать (обыч-

но твердые вещества, менее агрессивные), часто предпочитают именно эту реакцию. Требуемая арилсульфокислота легко образуется при кипячении с водой:



Алкилирование. В качестве алкилирующих средств могут быть использованы алкилгалогениды, спирты, алкены в присутствии соответствующих катализаторов. Алкилгалогениды при участии кислот Льюиса, в частности, $AlCl_3$, $AlBr_3$, впервые предложили использовать Ш. Фридель и Д. Крафтс в 1877 г. Катализатор в реакции алкилирования по Фриделю – Крафтсу генерирует электрофильную частицу — карбокатион, который далее по известной схеме участвует в реакции.

$$CH_3–CH_2Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3–\overset{\oplus}{C}H_2\,[AlCl_4]^{\ominus}$$

Алкены и спирты используют при алкилировании аренов в присутствии Н-кислот, таких, как H_3PO_4, H_2SO_4, HF, или кислот Льюиса (BF_3, $AlCl_3$ и др.), но в последнем случае необходимо наличие сокатализатора, источника протонов. Обычно в качестве сокатализатора используют HCl, HF, следовые количества воды.

$$BF_3 + HF \longrightarrow H^{\oplus}[BF_4]^{\ominus}$$

$$CH_3–CH{=}CH_2 + H^{\oplus}[BF_4]^{\ominus} \longrightarrow [CH_3–\overset{\oplus}{C}H–CH_3]\,[BF_4]^{\ominus}$$

$$CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HOH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3–\overset{\oplus}{C}H–CH_3 + H_2O + HSO_4^{\ominus}$$

Механизм реакции алкилирования бензола обычный, σ-комплекс в реакциях аренов этого типа был получен и идентифицирован впервые Дерингом в 1958 г.

Реакции алкилирования имеют три серьезных ограни-ния, которые всегда необходимо иметь в виду при плани-вании синтезов.

1. Реакцию трудно остановить на стадии моноалкилиро-ния, и полиалкилбензолы являются одной из основных по-ь исходных веществ и снижения выхода целевого моно-килпродукта. Для подавления полиалкилирования обычно спользуют избыток арена.

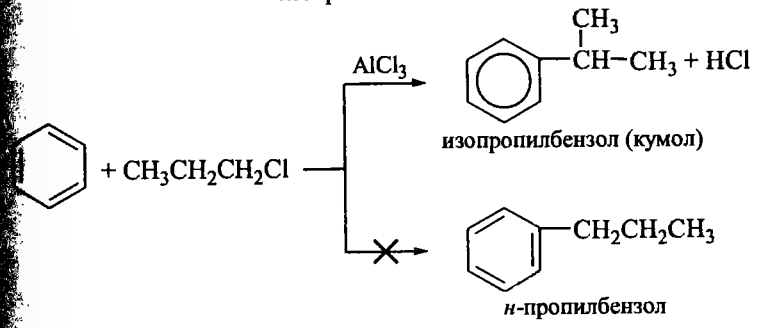
2. Алкилирование не удается осуществить при наличии бензольном ядре только электроноакцепторных замести-елей.

3. Реакция алкилирования сопровождается двумя про-ессами — перегруппировкой алкильного радикала и изо-еризацией.

Перегруппировка алкилкатиона в наиболее устойчи-ый является характерным свойством карбокатионов, она меет место во всех случаях, когда по ходу реакции обра-уется карбокатион. По этой причине получение неразветв-енных алкилбензолов реакцией алкилирования затрудни-ельно.

$$CH_3–CH_2–CH_2–Cl + AlCl_3 \longrightarrow [AlCl_4]^{\ominus} + \underset{\textit{н}\text{-пропилкатион}}{CH_3–CH_2–\overset{\oplus}{C}H_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{изопропилкатион}}{CH_3–\overset{\oplus}{C}H–CH_3}$$



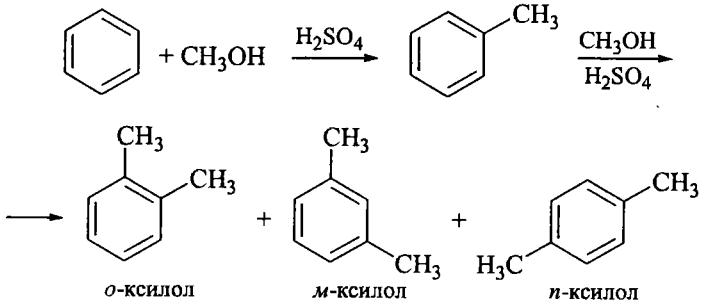
Изомеризация, то есть перемещение алкильной группы ароматическом ядре, как внутримолекулярное, так и меж-

Таблица 15-1

Изомеризация ксилолов в толуоле в присутствии $AlCl_3$ и хлористого водорода при 50 °С [71]

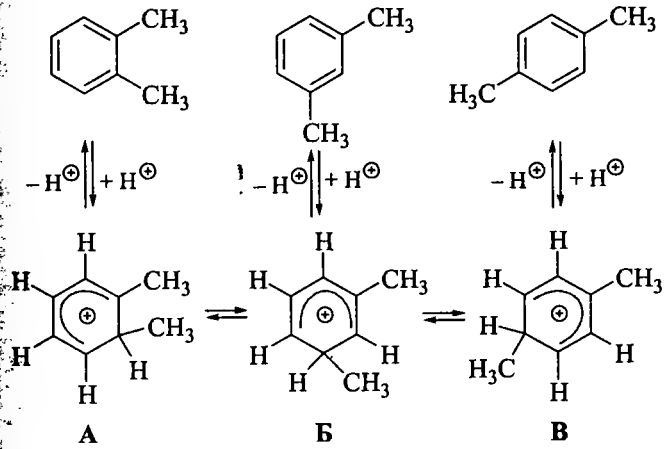
Продолжительность нагревания, ч	Соотношение изомеров, %		
	о-ксилол	*м*-ксилол	*п*-ксилол
–	99,9	0	0,1
3,0	63,2	32,8	4,0
20,0	19,0	63,2	17,8
44,0	18,7	60,2	21,1
–	0,5	98,6	0,9
3,0	2,0	91,8	6,2
22,0	14,4	64,7	20,9
46,0	17,4	60,9	21,7
–	0,2	0,5	99,3
2,5	2,8	47,6	49,6
20,0	15,1	62,8	22,1
28,0	17,2	61,3	21,5

молекулярное, происходит при нагревании алкилбензолов и алкиларенов в присутствии катализаторов (кислоты Льюиса, Н-кислоты, их смеси, алюмосиликаты) [71]. Поскольку при алкилировании создаются идентичные условия, то алкилирование может сопровождаться изомеризацией, особенно при повышенных температурах и продолжительном нагревании, причем окончательное соотношение изомеров зависит от первоначального состава смеси и времени нагрева (табл. 15-1).

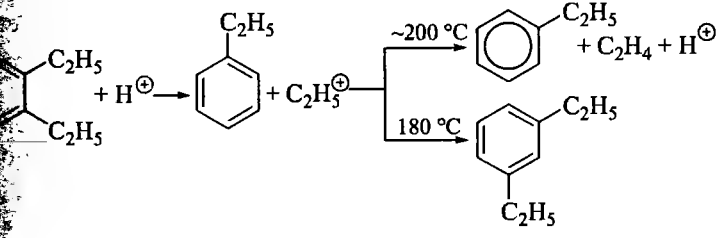


В результате «ипсо-атаки» (атака электрофила на углерод, связанный с заместителем) протона образуется один из σ-комплексов А, Б, В. 1,2-Сдвиг метильной группы приводит к изомеризации σ-комплексов, депротонизация которого и является причиной равновесной изомеризации ксилолов. В равновесной смеси ксилолов преобладает наиболее термодинамически стабильный *мета*-изомер.

Внутримолекулярная изомеризация алкилбензолов идет по схеме:



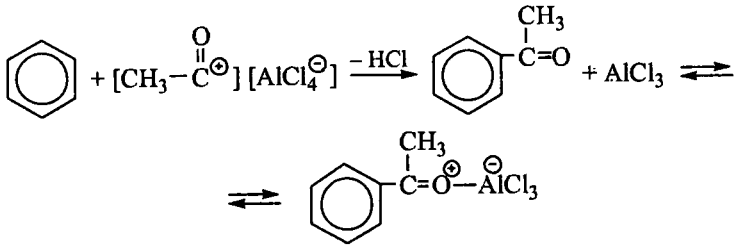
Если акцептором карбокатиона в рассматриваемой схеме является другой субстрат, то происходит межмолекулярный перенос, если депротонизация — внутримолекулярная изомеризация, а при отщеплении карбокатиона — деалкилирование. Соотношение реакций зависит от условий реакции и природы алкила — чем он разветвленней, тем легче идет дезалкилирование:



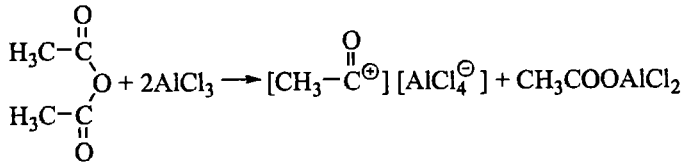
Ацилирование. Эта реакция сходна с алкилированием по Фриделю – Крафтсу. В качестве ацилирующих агентов используют галогенангидриды или ангидриды карбоновых кислот:

ацетилхлорид — ацетилкатион

Продукт реакции столь основен, что катализатор Фриделя – Крафтса остается связанным с ним, поэтому требуется по меньшей мере эквимолекулярное количество катализатора:



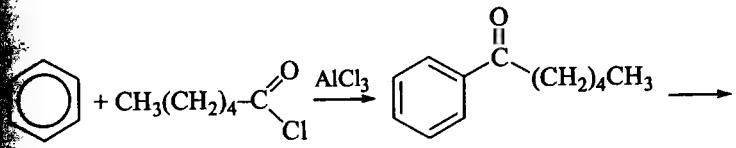
Ангидриды требуют более двух молей катализатора:



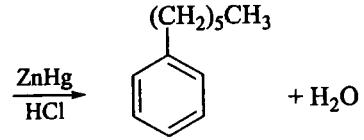
уксусный ангидрид

Дальнейшее ацилирование вследствие дезактивации ароматического ядра практически невозможно. Разложение комплекса по окончании реакции ацилирования осуществляют соляной кислотой со льдом.

В отличие от алкилкатионов ацилкатионы не претерпевают перегруппировки, поэтому появляется возможность получения алкиларенов с длинной нормальной цепью в две стадии: ацилирование и последующее восстановление карбонильной группы, например, по Клеменсену — кипячение кетона в смеси амальгамы цинка и соляной кислоты.



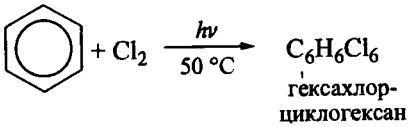
пентилфенилкетон



н-гексилбензол

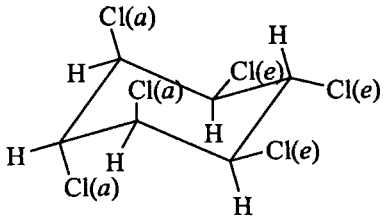
3.2. Реакции присоединения бензола

Радикальное присоединение. Бензол как ненасыщенное соединение вступает в реакции радикального присоединения, но менее охотно, чем алкены. Это не вызывает удивления, так как у бензола при этом нарушается ароматический секстет.



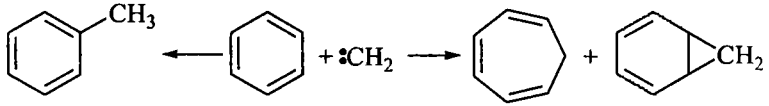
гексахлорциклогексан

γ-Изомер гексахлорциклогексана (*aaaeee*, гексахлоран) был ранее довольно распространенным инсектицидом, запрещен в настоящее время.



гексахлоран

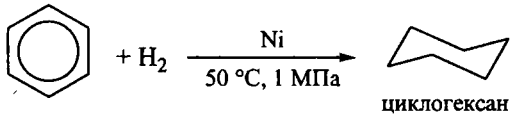
Присоединение карбенов к бензолу. Карбены, как электрон-дефицитные частицы, могут присоединяться к бензолу с образованием смеси циклогептатриена, норкарадиена и толуола (Деринг, 1957). Соотношение циклогептатриена (основного продукта) и толуола в смеси зависит от условий реакции, природы растворителя.



циклогептатриен норкарадиен

Если при фотолизе диазометана (CH_2N_2) в бензоле это соотношение равно 3,5 : 1, то в *трет*-бутилнафталине — 7 : 1.

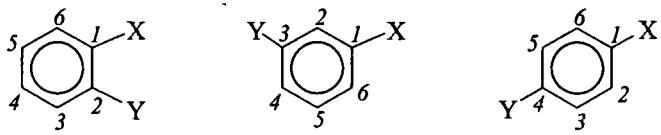
Каталитическое гидрирование бензола водородом в присутствии Ni, Pt, Pd идет достаточно гладко, с образованием циклогексана, но в более жестких условиях, чем гидрирование алкенов (температура реакции 50 °С).



циклогексан

15.4. Замещенные бензолы

Многочисленные замещенные бензолы сохраняют специфическую стабильность, обусловленную бензольным ядром, и имеют химические свойства, характерные для бензола, в частности, способность к электрофильному замещению. В результате введения второго заместителя в монозамещенный бензол возможно образование трех структурных изомеров — 1,2-, 1,3-, 1,4-изомеров:



(о-) орто- *(м-) мета-* *(п-) пара-*

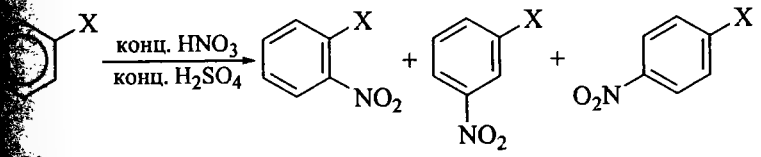
Для обозначения этих изомеров используют приставки *орто-*, *мета-*, *пара-* (или *о-*, *м-*, *п-*).

При электрофильном замещении монозамещенных бензолов образуется смесь *о-*, *м-*, *п*-изомеров, и в каждом конкретном случае требуется рассмотреть:

- структуру образовавшегося изомера (или изомеров),
- соотношение изомеров в смеси, если она образовалась,
- относительную скорость реакции по отношению к стандарту, обычно бензолу.

15.4.1. Характер ориентации при электрофильном замещении в ароматическом ряду

Структура ди- и полизамещенных производных или ориентация при электрофильном замещении в ароматическое ядро и относительная скорость их образования зависят от природы заместителя. Эти вопросы хорошо изучены в органической химии. Имеющиеся данные позволяют сформулировать обобщенные правила, которые полезны для прогнозирования поведения замещенных бензолов при электрофильном замещении. Типичные данные по нитрованию монозамещенных бензолов [11, т. 2, с. 200] приведены в табл. 15-2 (содержание в % *орто-*, *мета-*, *пара*-изомеров в продукте реакции; относительные скорости реакций по отношению к бензолу; факторы парциальных скоростей f_o, f_n).



орто- *мета-* *пара-*

Факторы парциальных скоростей f_o, $f_м$, f_n для *орто-*, *мета-*, *пара*-положений монозамещенных бензолов относительно одного из положений бензола рассчитывают по уравнениям

Таблица 15-2

Нитрование монозамещенных бензолов

Заместитель	Ориентация, %			$\frac{k_X}{k_H}$	Факторы парциальных скоростей		
	орто-	*мета-*	*пара-*		f_o	$f_м$	f_n
$-CH_3$	56,5	3,5	40,0	24	42	2,5	58
трет-бутил	12,0	8,5	79,5	15,7	5,5	4,0	75
$-CH_2Cl$	32,0	15,5	52,5	0,302	0,29	0,14	0,951
$-Cl$	29,6	0,9	68,9	0,033	0,029	0,0009	0,137
$-Br$	36,5	1,2	62,4	0,03	0,033	0,0011	0,112
$-NO_2$	6,4	93,2	0,3	10^{-7}	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$-CF_3$	–	100,0	–	–	–	–	–
$-N^{\oplus}(CH_3)_3$	–	89,0	11,0	–	–	–	–
$-COOC_2H_5$	28,3	68,4	3,3	0,0003	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$

$$f_o = \frac{C_o \cdot 3k_{отн}}{100}; \quad f_м = \frac{C_м \cdot 3k_{отн}}{100}; \quad f_n = \frac{C_n \cdot 3k_{отн}}{100},$$

где: C_o, $C_м$, C_n — содержание *орто-*, *мета-*, *пара*-изомеров в %,

$k_{отн} = \frac{k_X}{k_H}$, здесь k_X — константа скорости реакции нитрования C_6H_5X, k_H — константа скорости реакции нитрования C_6H_6.

Реакция нитрования наиболее хорошо изучена, однако выводы об ориентирующем влиянии заместителей, сформулированные для этой реакции, применимы к абсолютному большинству реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Анализ данных таблицы 15-2 позволяет разделить заместители на три группы:

1. Заместители $-CH_3$, *трет*-C_4H_9– активируют все положения по сравнению с бензолом ($f > 1$), но активация в *орто-*, *пара*-положения больше, чем в *мета*-положение,

Таблица 15-3

Влияние заместителей в ядре на ориентацию электрофильного замещения

Активирующие *орто-*, *пара*-ориентанты	Дезактивирующие *орто-*, *пара*-ориентанты	Дезактивирующие *мета*-ориентанты
$-O^{\ominus}$, $-OH$, $-OR$, $-OC_2H_5$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHCOCH_3$, –алкил ($-CH_3$ и др.) –арил ($-C_6H_5$)	$-CH_2Cl$, $-Cl$, $-F$, $-Br$, $-I$, $-CH{=}CHNO_2$	$-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-\overset{\oplus}{N}R_3$, $-\overset{\oplus}{P}R_3$, $-\overset{\oplus}{S}R_2$ $-CF_3$, $-CCl_3$, $-SO_3H$, $-SO_2R$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, $-CHO$, $-COR$, $-CN$, $-NO$

то приводит к образованию в основном *орто-* и *пара*-изомеров. Это *орто-*, *пара*-активирующие ориентанты.

2. Заместители $-Cl$, $-Br$, $-CH_2Cl$ дезактивируют все положения ядра ($f < 1$), но дезактивация в *орто-*, *пара*-положения меньше, чем в *мета*-положение. Это *орто-*, *пара*-дезактивирующие ориентанты.

3. Заместители $-NO_2$, $-COOC_2H_5$, $-CF_3$, $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ дезактивируют все положения ядра ($f < 1$), но дезактивация в *мета*-положение меньше всего, в результате образуется *мета*-изомер. Это дезактивирующие *мета*-ориентанты.

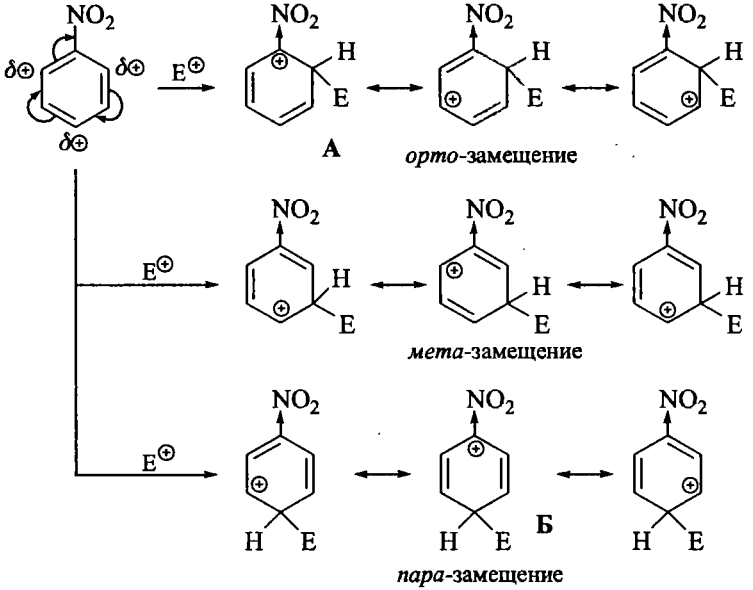
Классификация заместителей-ориентантов приводится в табл. 15-3.

Направление замещения и относительная скорость зависят от влияния заместителя на распределение электронной плотности в отдельных местах ядра и на устойчивость промежуточного соединения (σ-комплекс).

Теория электронных эффектов позволяет качественно объяснить и прогнозировать влияние заместителей на ориентацию и относительную скорость электрофильного замещения в ароматическом ряду.

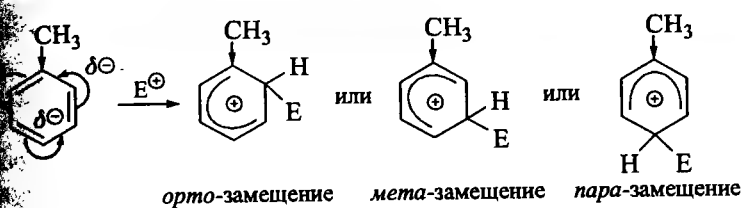
Электронные эффекты. Учет влияния заместителей в основном состоянии и на устойчивость изомерных σ-комплексов, возможных в исследуемой реакции, покажем на примере некоторых заместителей.

Электроноакцепторные группы, такие, как $-CCl_3$, $-CF_3$, $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$, $-\overset{\oplus}{N}R_3$, $-\overset{\oplus}{P}R_3$ ($-I_{эф}$); $-NO_2$, $-NO$, $-CN$, $-SO_3H$, $-COOH$ ($-I_{эф}$, $-M_{эф}$) и др., понижают общую π-электронную плотность в ядре, что приводит к общему снижению скорости реакции электрофильного замещения по сравнению с бензолом. Учет же влияния этих заместителей на стабильность σ-комплексов выявляет наибольшую стабильность у *мета*-изомерного σ-комплекса, отсюда — *мета*-ориентация.



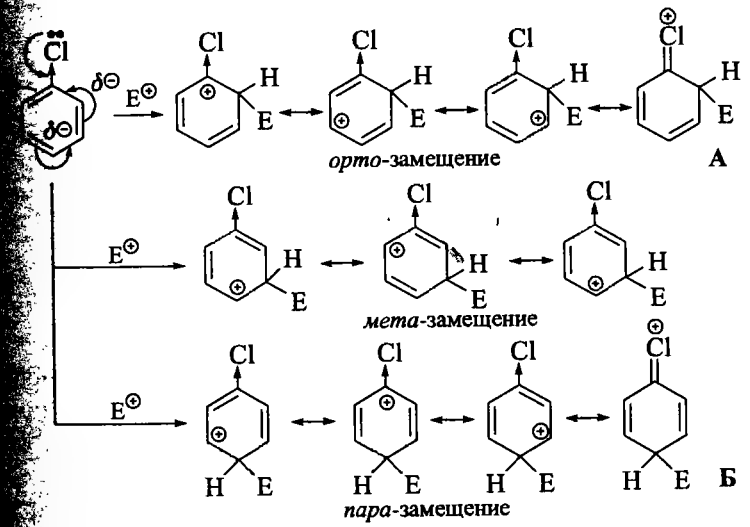
Строение σ-комплексов, описанное с помощью предельных (резонансных) структур, выявляет у *орто-* и *пара*-изомеров структуры А и Б, которые явно дестабилизируют σ-комплексы из-за отрицательного индуктивного эффекта нитрогруппы.

Электронодонорные группы (алкильные), напротив, повышают общую π-электронную плотность в ядре, таким образом, электрофильное замещение ускоряется по сравнению с бензолом.



Стабилизация σ-комплексов сильно выражена при *орто-*, *пара*-замещении, когда частичный положительный заряд нейтрализуется непосредственно $-CH_3$ группой ($+I_{эф}$).

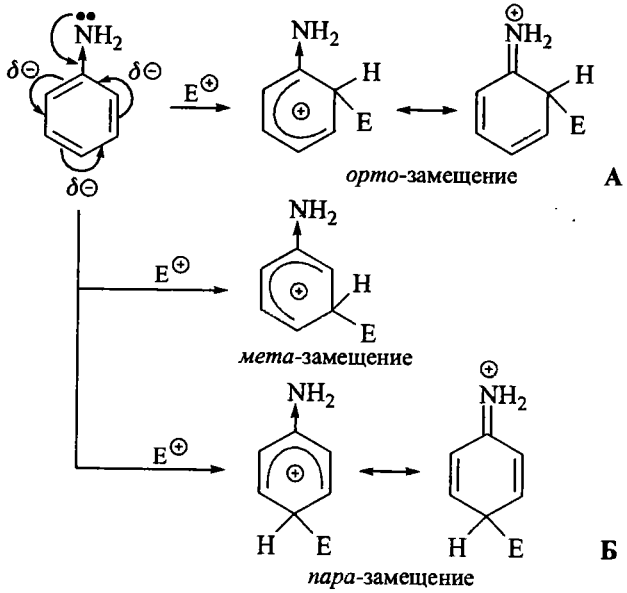
Как известно, у галогенов отрицательный индуктивный эффект превалирует над положительным мезомерным эффектом, то есть общая π-электронная плотность в ядре уменьшается по сравнению с бензолом. Это приводит к замедлению реакций электрофильного замещения по сравнению с бензолом:



Дополнительная стабилизация σ-комплексов при *орто-*, *пара*-замещении за счет сопряжения, а также возможность появления предельных структур А и Б объясняет большую стабильность *орто-*, *пара*-изомерных σ-комплек-

сов и отсюда — *орто*-, *пара*-ориентирующее влияние галогенов.

Электронодонорные группы с выраженным положительным мезомерным эффектом, такие, как $-O^{\ominus}$, –OH, –OR, $-NH_2$, –NHCOR ($+M_{эф}$, $-I_{эф}$), повышают общую π-электронную плотность в ядре по сравнению с бензолом, в результате реакции электрофильного замещения ускоряются по сравнению с бензолом:



Как и у галогенов, *орто*-, *пара*-ориентирующее влияние заместителей очевидно вследствие возможности появления предельных структур А и Б, что делает более стабильными *орто*- и *пара*-изомерные σ-комплексы.

Влияние заместителей этого типа сильно зависит от величины pH среды. В сильнокислой среде в той или иной мере образуются соли аммония или оксония ($-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-\overset{\oplus}{O}(H)-H$), в которых гетероатом обладает сильным отрицательным

дуктивным эффектом, а $+M_{эф}$ исчезает из-за блокирова- пары электронов. По этой причине в сильнокислой сре- характер ориентации резко меняется (*мета*-ориентация) общем понижении скорости реакции электрофильного ещения по сравнению с бензолом. Для фенола, который нее основен по сравнению с аминами, влияние кислой еды выражено значительно слабее. Однако в щелочной е у фенолов из-за образования фенолят-аниона, у ко- ого индуктивный эффект становится положительным, $M_{эф}$ усиливается, скорость реакции электрофильного за- ения резко возрастает, а замещение становится исклю- ельно *орто*- и *пара*-типа.

Пространственные эффекты. Сравнивая в табл. 15-4 тношения *орто*- и *пара*-изомеров при нитровании толу- и *трет*-бутилбензола, видно, что последний замеща- в *орто*-положение хуже, а в *пара*-положение лучше, толуол. Причиной такого явления называют простран- енные затруднения, или *орто*-эффект. Объемный замес- ель или объемный реагент (атакующая частица) затруд- т взаимодействие по *орто*-положению вследствие ван- ваальсового отталкивания. *орто*-Эффект проявляется случае других реакций электрофильного замещения оматическом ряду (см. табл. 15-4).

Таблица 15-4

***орто*-Эффекты в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду**

Реакция	Толуол			*трет*-Бутилбензол		
	f_o	$f_м$	$f_п$	f_o	$f_м$	$f_п$
рование, $\overset{\oplus}{N}O_2$	42	2,5	58	5,5	4,0	75
ирование, $H_2\overset{\oplus}{O}Br$	76	2,5	59	13,6	2,6	38,5
мирование, Br_2	600	5,5	2420	0	0	752
рирование, Cl_2	617	5,0	820	72	6,9	503
сульфонирование, SO_2Cl	7,7	2,3	34	–	–	–

15.4.2. Алкилбензолы

Среди замещенных бензолов доступны и представляют большую практическую ценность алкилбензолы (табл. 15-5), которые используются в качестве растворителей, моторных топлив, в промышленности основного и тонкого органического синтеза.

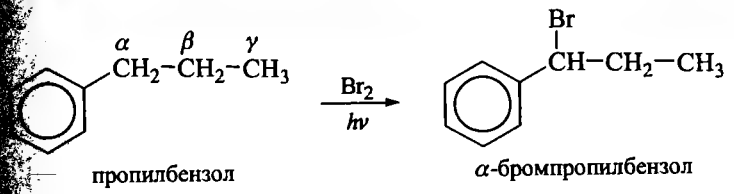
Если электрофильное замещение в ядро алкилбензолов протекает аналогично подобным реакциям в бензоле (только они идут быстрее и легче), то свойства алкильного остатка имеют определенную специфику, которая связана с повышенной активностью C_α–H связи (330,5 кДж/моль) по сравнению с C_β–H (397,5 кДж/моль).

Радикальное замещение, в частности, галогенирование, идет легко по α-углероду.

Таблица 15-5

Алкилбензолы

Название	Формула	Положение	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
			плавления	кипения	
Бензол	C_6H_6	–	+5,5	80,1	0,879
Толуол	C_6H_5–CH_3	1	–95,0	110,6	0,867
Ксилол:	$C_6H_4(CH_3)_2$				
орто-		1,2	–25,2	144,4	0,880
мета-		1,3	–47,9	139,1	0,864
пара-		1,4	+13,3	138,4	0,861
Мезитилен	$C_6H_3(CH_3)_3$	1,3,5	–44,7	164,7	0,865
Гексаметилбензол	$C_6(CH_3)_6$	1,2,3, 4,5,6	+165,5	263,5	–
Изопропилбензол (кумол)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	1	–96,0	152,4	0,862
трет-Бутилбензол	$C_6H_5C(CH_3)_3$	1	–57,9	169,1	0,866

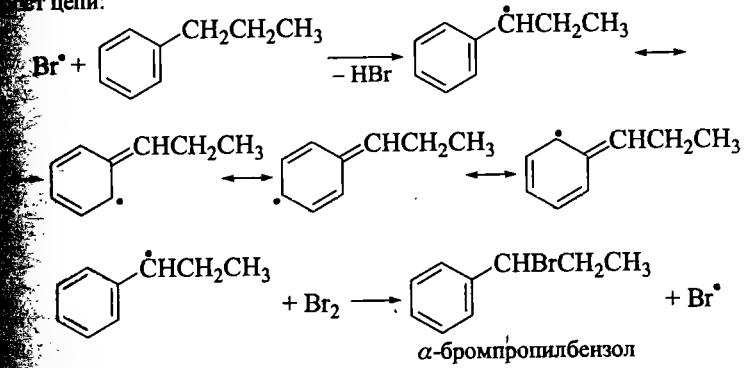


пропилбензол — α-бромпропилбензол

Радикально-цепной механизм реакции включает образование бензильного радикала, стабилизированного сопряжением с ароматическим ядром.

Инициирование: $Br_2 \xrightarrow{h\nu} Br^\bullet + Br^\bullet$

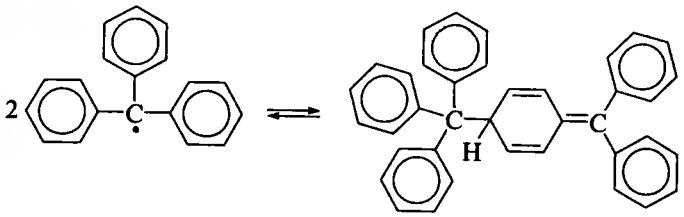
Рост цепи:



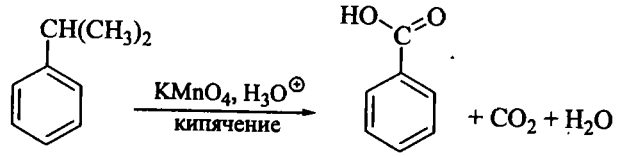
α-бромпропилбензол

Радикальное бромирование алкилбензолов дает практически нацело продукт α-замещения, хлорирование — преимущественно α-замещения (91%) и небольшое количество β-замещения (9%).

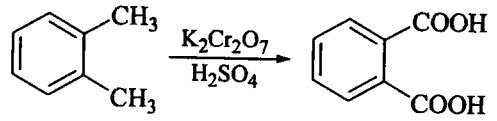
Стабилизация за счет сопряжения может быть столь эффективной, что возможно существование стабильного свободного радикала. Впервые такой стабильный свободный радикал был обнаружен Гомбергом в 1900 г. на примере трифенилметильного радикала, который, как показал Циаб в 1970 г., легко переходит в димер хиноидного типа и обратно, а не в гексафенилэтан, как считалось ранее.



Если обычные алканы и бензол относительно устойчивы к окислителям типа $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, то алкилбензолы, имеющие C_α–H связи, при кипячении окисляются таким образом, что образуются кислоты:

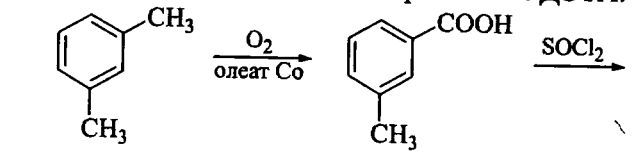


кумол — бензойная кислота

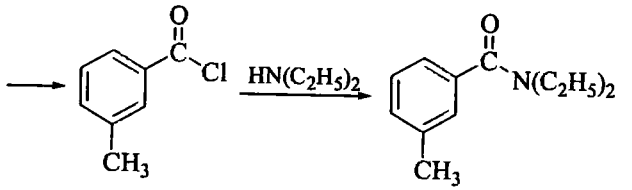


о-ксилол — фталевая кислота

Частичное окисление *м*-ксилола дает *м*-толуиловую кислоту, которая через хлорангидрид и реакцию с диэтиламином превращается в известный репеллент ДЭТА:



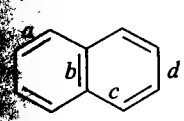
м-ксилол — *м*-толуиловая кислота



N,N-диэтиламид *м*-толуиловой кислоты (ДЭТА)

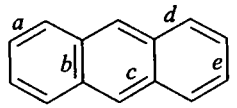
1.5. Многоядерные ароматические углеводороды

В отличие от бензола многоядерные ароматические углеводороды, например, нафталин, антрацен, фенантрен, не имеют такой идеальной выравненности π-электронной плотности, которая должна быть согласно квантово-химическим расчетам. По данным рентгеноструктурного анализа нафталин, антрацен, фенантрен являются плоскими молекулами, имеющими длины связей (Å):



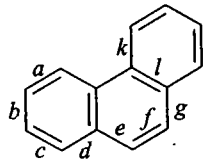
a – 1,36
b – 1,42
c – 1,42
d – 1,42

нафталин



a – 1,37
b – 1,43
c – 1,40
d – 1,44
e – 1,42

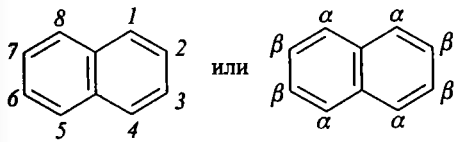
антрацен

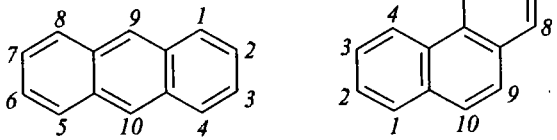


a – 1,37
b – 1,41
c – 1,37
d – 1,41
e – 1,44
f – 1,35
g – 1,44
k – 1,41
l – 1,39

фенантрен

Нумерация положений в нафталине, антрацене, фенантрене следующая:





Неэквивалентность C–C связей в указанных аренах говорит о том, что в нафталине ближе всего к двойной связи связь C_1–C_2, в фенантрене — C_9–C_{10} связь, в антрацене —

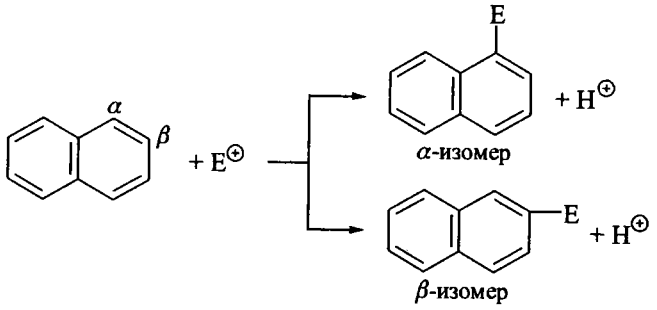
связи атомов C_9 и C_{10}, а также связь C_1–C_2. Энергии резонанса нафталина, антрацена, фенантрена равны, соответственно, 255,2; 351,5; 384,9 кДж/моль, что меньше ожидаемых величин 301,2; 451,9; 451,9 (удвоенная и утроенная энергии резонанса бензола).

Пониженная по сравнению с бензолом энергия резонанса объясняет возрастание активности нафталина, антрацена, фенантрена в реакциях замещения и присоединения, их бóльшую ненасыщенность, приближение по свойствам к алкенам.

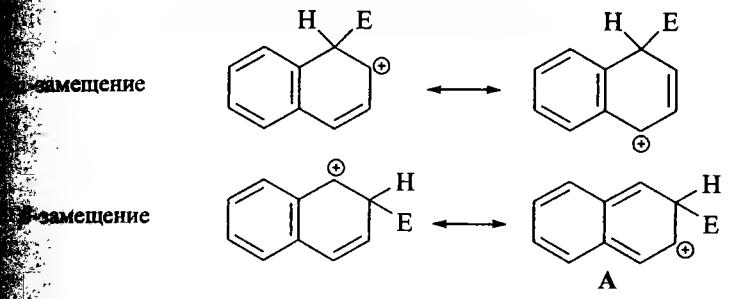
Наиболее активны в химических реакциях углероды с большей двоесвязанностью: в нафталине — в α-положениях, в антрацене — в 9, 10 и 1, 2 положениях, в фенантрене — в 9, 10 положениях.

15.5.1. Реакции электрофильного замещения многоядерных ароматических углеводородов

Нафталин. Подобно бензолу, для нафталина в первую очередь характерны реакции электрофильного замещения, но они идут легче, чем у бензола. В результате монозамещения возможно образование двух структурных изомеров — α- и β-типов:

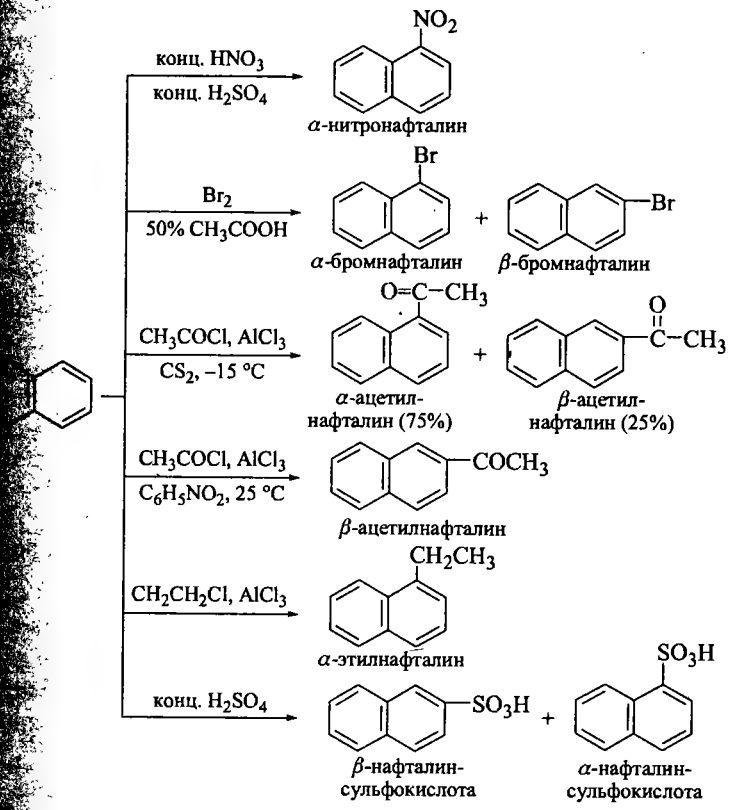


Замещение в α-положение идет легче, что становится понятным при рассмотрении σ-комплексов, образующихся при электрофильном замещении:



При β-замещении в предельной структуре А нарушается ароматический секстет в обоих ядрах.

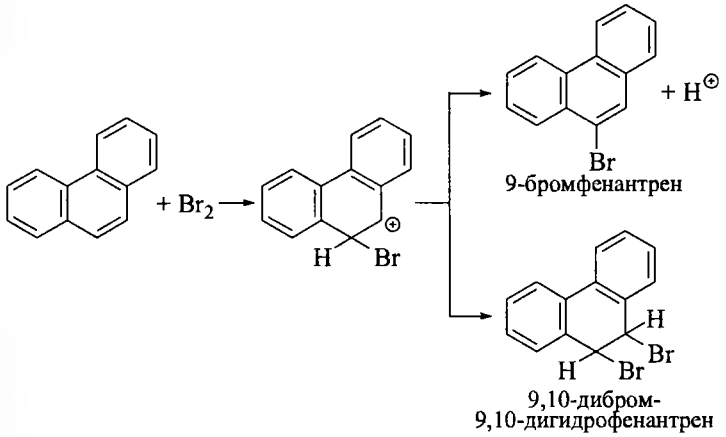
Типичные реакции электрофильного замещения нафталина представлены ниже:



Если при нитровании, бромировании, хлорировании, алкилировании образуются в основном α-изомеры, то при сульфировании и ацилировании в зависимости от условий реакции образуются оба изомера. В кинетически контролируемых условиях образуются α-изомеры, в термодинамически контролируемых условиях — β-изомеры.

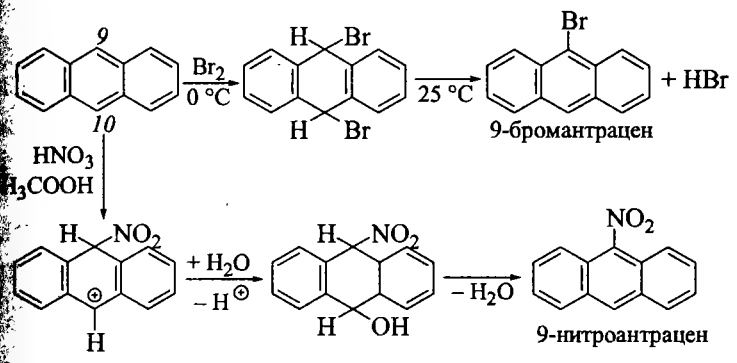
Среди реакций электрофильного замещения нафталина важнейшей является сульфирование. При 80 °С образуется исключительно α-нафталинсульфокислота, при 160 °С — β-нафталинсульфокислота. При нагревании до 160 °С α-изомер превращается в β-изомер. Сульфокислоты нафталина находят широкое применение как промежуточные продукты в синтезе красителей, антиоксидантов и т. д.

Фенантрен. Связь C_9–C_{10} в фенантрене наиболее активна. Например, бромирование фенантрена идет по этой связи очень легко, без катализатора, причем образуются продукты как присоединения, так и замещения:

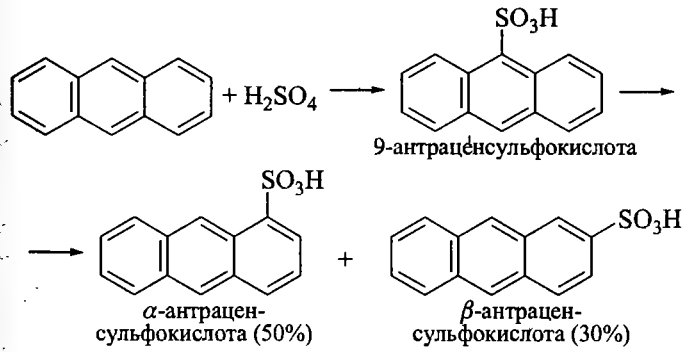


Нитрование, сульфирование фенантрена идет в 1, 2, 3, 4, 10 положения. Хотя производные фенантрена не нашли широкого применения, фенантреновое ядро довольно широко распространено в природе; оно входит в состав смоляных кислот, стеринов, половых гормонов, сердечных ядов, сапонинов, алкалоидов класса морфия.

Антрацен. Наиболее активными в антрацене являются 10 положения, по которым присоединение идет еще легче, чем в фенантрене. Однако продукты присоединения легко переходят в 9-замещенные соединения при галогенировании, нитровании:



Сульфирование антрацена приводит к образованию смеси α-, β-антраценсульфокислот, видимо, через промежуточное образование 9-антраценсульфокислоты:

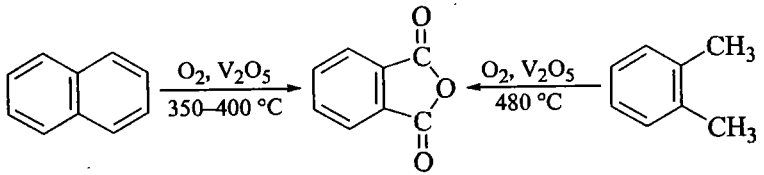


5.2. Реакции окисления многоядерных ароматических углеводородов

В отличие от бензола нафталин, антрацен, фенантрен много легче вступают в реакции окисления.

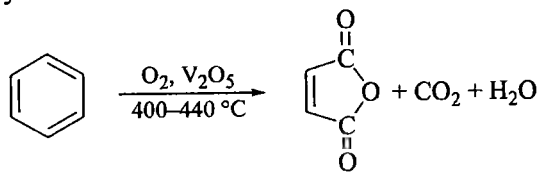
Нафталин окисляется с образованием *о*-фталевого ангидрида при повышенных температурах кислородом воздуха в присутствии V_2O_5.

В промышленности *о*-фталевый ангидрид получают именно окислением нафталина как более доступного и дешевого сырья по сравнению с *о*-ксилолом.



фталевый ангидрид *о*-ксилол

Бензол в аналогичном окислительном процессе превращается в малеиновый ангидрид, но реакция идет при более жестких условиях:

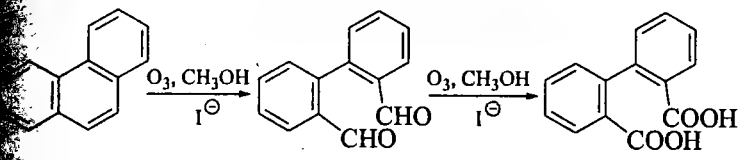


малеиновый ангидрид

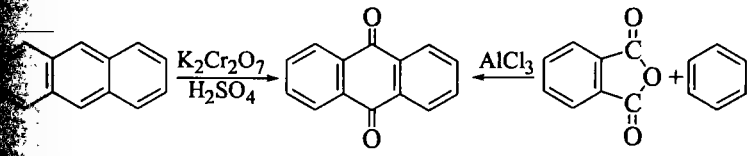
Процессы каталитического окисления кислородом воздуха бензола, нафталина, ксилолов и других алкилбензолов, введение в химическую практику катализатора V_2O_5 явились значительным достижением химической технологии, так как оказались экономичнее, экологически чище, технологически удобнее традиционных окислительных процессов с применением обычных окислителей, таких, как $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, CrO_3 и др.

Фталевый ангидрид находит широкое применение в органическом синтезе красителей, пластификаторов полимеров; малеиновый ангидрид — в диеновом синтезе Дильса – Альдера, для синтеза модификаторов (резина) и т. д.

Фенантрен и антрацен окисляются легче бензола и нафталина, первый — обычно до дифенового альдегида и далее до дифеновой кислоты, второй — до антрахинона:

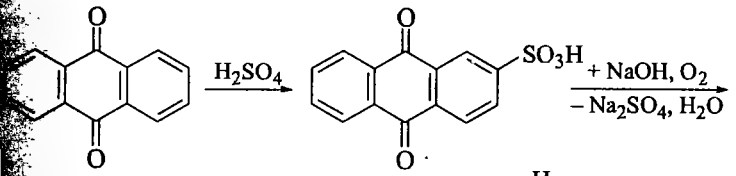


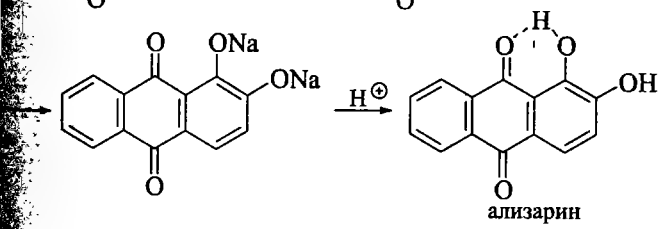
2,2′-дифеновый альдегид 2,2′-дифеновая кислота



антрахинон

В настоящее время в промышленности антрахинон, широко используемый в синтезе красителей, например, природного красителя ализарина (в марене красильной в виде гликозида), получают главным образом из бензола и фталевого ангидрида по Фриделю – Крафтсу:



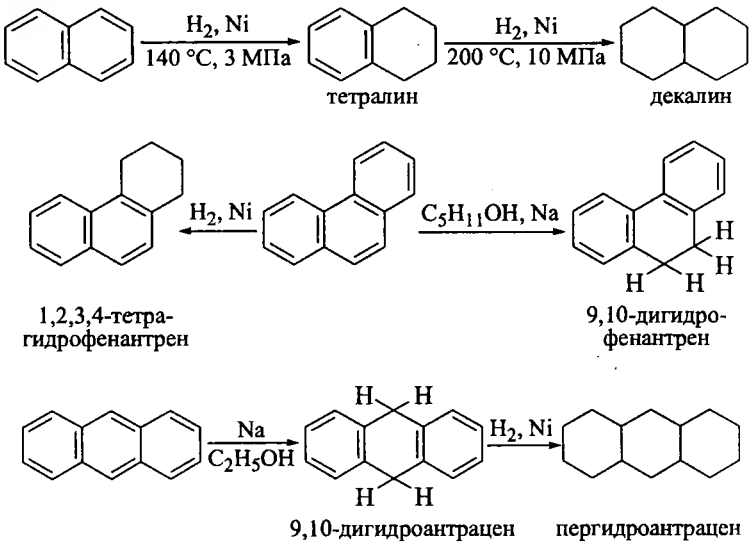


ализарин

5.3. Реакции гидрирования многоядерных ароматических углеводородов

Гидрирование нафталина, антрацена, фенантрена по сравнению с бензолом идет легче. Нафталин восстанавливается до тетралина, а в более жестких условиях — до декалина. (Тетралин широко используют в качестве раство-

рителя.) Фенантрен и антрацен присоединяют водород прежде всего по 9, 10 положениям, но легко гидрируются и дальше:



15.6. Источники ароматических углеводородов

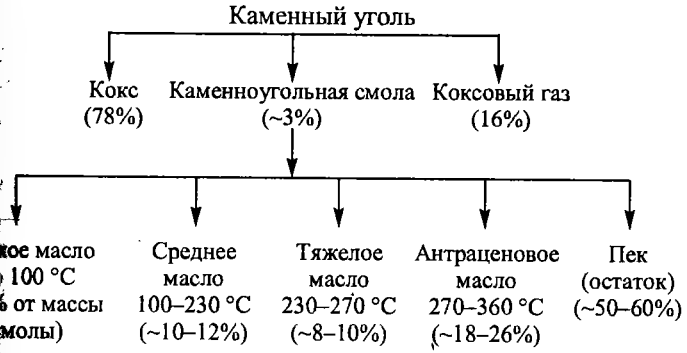
Ароматические углеводороды являются исходными продуктами для получения самых разнообразных, необходимых человеку веществ: физиологически активных, вкусовых, душистых, взрывчатых, полимеров, красителей и др.

Наиболее важным источником получения ароматических соединений является уголь. Поскольку именно уголь в истории развития цивилизации был одним из первых используемых природных ресурсов, основной областью органической химии, промышленного органического синтеза в XIX веке, в период становления органической химии, была химия ароматических соединений. Переориентация исследований и технологических процессов органического синтеза на предельные и непредельные углеводороды стала необходимой и возможной в связи с доступностью нефте-

вого сырья как более экономичного и удобного для переботки.

При получении из каменного угля кокса, одного из основных компонентов металлургического цикла, одновременно образуются каменноугольная смола и коксовый газ. сование осуществляют на коксохимических заводах нанием каменного угля без доступа воздуха в коксовых ах при 1000–1100 °C.

Каменноугольная смола является сложной смесью ароческих соединений (свыше 300 компонентов), из которой фракционной перегонкой выделяют свыше 160 индивальных продуктов. Переработка каменного угля осуществляется следующим образом:



Из легкого масла получают вторичной фракционной пенкой бензол, толуол, ксилолы, пиридин. Из среднего а фракционной перегонкой и кристаллизацией выделяфталин, фенол, хинолин. В тяжелом масле содержатся алин, фенол, хинолин, крезолы, дифенил, аценафтен, рен и др. Антраценовое масло наряду с компонентами лого масла содержит карбазол, антрацен, фенантрен и ие ароматические углеводороды. Остатки антраценомасла применяют для пропитки шпал. Выделение из ций фенолов и крезолов обычно осуществляют обрай щелочами, а пиридина, хинолина, карбазола и их водных — разбавленной серной кислотой.

Коксовый газ разделяют на легкое масло, фенолы, пиридиновые основания и аммиак поглощением, соответственно, поглотительными маслами, щелочами и кислотами, а также на обратный коксовый газ. Легкое масло коксового газа является основным источником каменноугольного бензола. Оно содержит также толуол, ксилолы, нафталин. Аммиак далее переводят в сульфат аммония (азотное удобрение) или превращают окислением в азотную кислоту. Обратный коксовый газ, состоящий в основном из водорода и метана (52% и 32% соответственно), используют в качестве высококалорийного топлива (обогрев коксовых печей) или как источник водорода (при синтезе аммиака) и метана.

В настоящее время одним из источников ароматических углеводородов является нефть. Особо богата аренами нефть с острова Борнео (до 20–40%). Достаточно много аренов в нефти Западной Украины (до 6%), Майкопа, Баку, Башкирии.

Все более возрастающую роль в получении ароматических углеводородов играет ароматизация предельных углеводородов в результате каталитического риформинга на платино-палладиевых, окисных катализаторах (см. раздел 9.6.4).

15.7. Экологическое послесловие

Крупнейшим загрязнителем окружающей среды в случае аренов является коксохимическое производство. Одно из самых ранних химических производств остается и по настоящее время одним из важнейших, так как для металлургии кокс — необходимый компонент, без которого невозможно производство чугуна.

Подготовка шихты, включающая погрузочно-разгрузочные работы, измельчение, смешивание, обогащение, транспортировку угля, кокса, сопровождается загрязнением почвы твердыми частицами угля и кокса. В процессе коксования, тушения коксового пирога атмосфера загрязняется

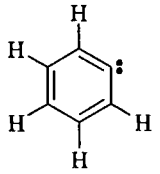
совым газом, содержащим CO, CO_2, H_2, CH_4, NH_3, HCN, , SO_2, ненасыщенные углеводороды; продуктами испа- я каменноугольной смолы — аренами, фенолом, кре- ами, пиридином, нафталином и другими полиядерными нами. Эти загрязнения отравляют растительный и жи- ный мир на значительной территории вокруг коксохи- еского производства. Компоненты каменноугольной лы серьезно загрязняют водоемы и подземные воды. е загрязнение особенно болезненно для сибирского и ьского регионов, так как пониженная температура се- ых рек и обедненность их по этой причине микрофло- практически исключают естественную биологическую стку промышленных сбросов, например, в реки Томь, коксохимическими заводами Новокузнецка, Кемерова аринска. Это оказывает отрицательное воздействие на логическое состояние городов, расположенных ниже ечению этих рек, — Томска, Новосибирска и др.

Необходимы серьезные организационно-технические оприятия по внедрению прогрессивных технологий, на- мер, сухого способа тушения кокса (инертным газом); емы полного замкнутого водооборота; по улавливанию олному использованию коксового газа, каменноуголь- смолы; по применению эффективных методов очистки безвреживания отходов и стоков; жесткому контролю логических процессов.

Крупнотоннажные производства алкилбензолов, про- сы, основанные на их использовании (получение СМС, ола, ацетона (кумольный метод), карбоновых кислот и производных, ароматических аминов и красителей на их ове и т. д.), являются также «грязными». Проблемы ьшения загрязнения окружающей среды для таких про- ов в первую очередь следует решать за счет внедрения грессивных безотходных и малоотходных технологий, ективных методов утилизации, очистки, обезврежива- промышленных отходов и стоков.

Задачи и упражнения

1. Почему ароматичен анион $C_6H_5^{\ominus}$, имеющий строение:

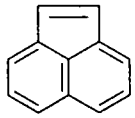


фениланион

2. Дегидробензол ароматичен, хотя и крайне реакционноспособен. Почему?

дегидробензол («бензин»)

3. Какие свойства характерны для аценафтилена?



аценафтилен

4. Приведите диаграммы энергетических уровней π-МО циклопентадиена, циклопентадиенил-аниона, циклопентадиенил-катиона. Какое из этих соединений обладает ароматичностью и почему?

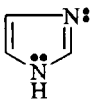
циклопентадиен

циклопентадиенил-анион

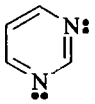
циклопентадиенил-катион

5. Какие из перечисленных ниже соединений обладают ароматичностью?

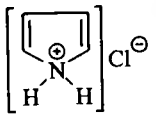
фуран



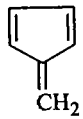
имидазол



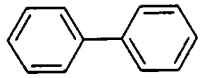
пиримидин



хлористоводородная соль пиррола



фульвен



бифенил

6. Рассчитайте тепловые эффекты возможных реакций хлорирования бензола, приводящие к хлорбензолу и 1,2-дихлорциклогексадиен-3,5. Сделайте вывод о направлении реакции.

7. При нитровании гексадейтеробензола и обычного бензола скорости реакций оказались равными. Как объяснить этот факт?

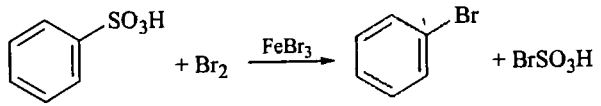
8. Расположите в порядке возрастания реакционной способности в реакции электрофильного замещения следующие бромирующие реагенты:

$$HOBr,\ Br_2,\ Br^{\oplus},\ BrCl,\ HBr,\ H_2\overset{\oplus}{O}Br$$

9. Предложите механизм реакции Гаттермана – Коха (получение ароматических альдегидов), которая осуществляется в следующих условиях:

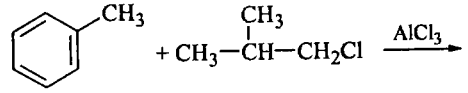
$$C_6H_6 + CO \xrightarrow[HCl]{AlCl_3} C_6H_5C(=O)H$$

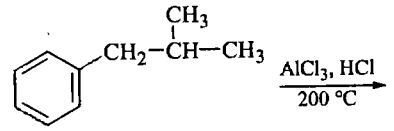
10. Предложите механизм следующей реакции. Какой электрофил участвует в «ипсо-атаке»?

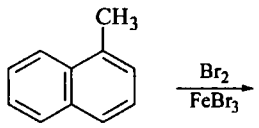


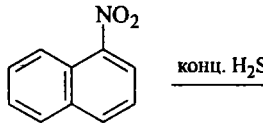
11. Почему бромирование анилина дает 2,4,6-триброманилин, а нитрование анилина нитрующей смесью — *м*-нитроанилин?

12. Укажите основной продукт (или продукты) следующих реакций:

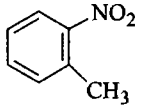
а) 

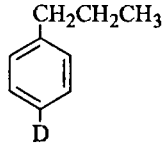
б) 

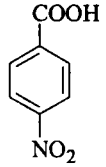
в)  $\xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$

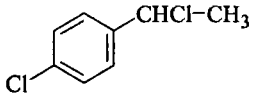
г)  $\xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4}$

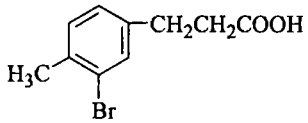
13. Исходя из бензола, предложите экономичные пути синтеза следующих соединений:

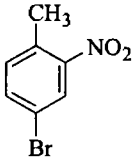
а) 

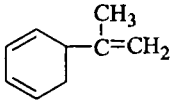
б) 

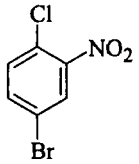
в) 

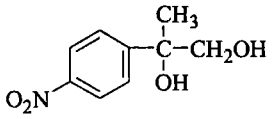
г) 

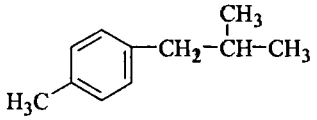
д) 

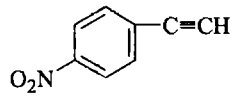
е) 

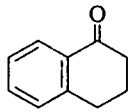
ж) 

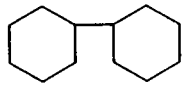
з) 

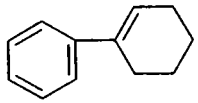
и) 

к) 

л) 

м) 

н) 

о) 

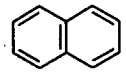
14. Осуществите следующие превращения:

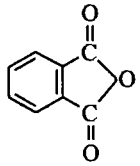
а) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$

б) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{н\text{-}C_3H_7OH}$ А $\xrightarrow[\text{конц. } H_2SO_4]{\text{конц. } HNO_3}$ Б $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2}$ В $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ Г $\xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH}$ Д $\xrightarrow[H_2O]{KMnO_4}$ Е

в) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[HCl,\ ZnCl_2]{CH_2O}$ А $\xrightarrow{Na}$ Б $\xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4}$ В

г) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3CH_2CH_2Cl}$ А $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ Б $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ В $\xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH}$ Г $\xrightarrow[(H_2O)]{O_3}$ Д + Е

д)  $\xrightarrow[160\ ^\circ C]{\text{конц. } H_2SO_4}$ А $\xrightarrow[\text{конц. } H_2SO_4]{\text{конц. } HNO_3}$ Б

е) $C_6H_6 +$  $\xrightarrow{AlCl_3}$ А $\xrightarrow[AlBr_3]{Br_2}$ Б $\xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4}$ В

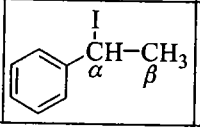
XVI. Галогенуглеводороды

Все многообразие органических соединений можно разделить на углеводороды и их функциональные производные, под которыми подразумеваются соединения, содержащие атомы, отличные от С и Н, такие атомы называют гетероатомами.

Галогенуглеводороды получаются при замене одного или нескольких атомов водорода на атомы галогена. Многообразие галогенуглеводородов связано с возможностью вариации в их структуре:

- положения атома галогена в углеводородном радикале;
- природы атома галогена;
- количества атомов галогена.

В зависимости от строения углеводородного радикала различают такие моногалогенуглеводороды:

Тип моногалогенуглеводорода	Пример	
	формула	название
Алкилгалогениды	$CH_3–CH_2–Cl$	Хлорэтан, этилхлорид
Алкенилгалогениды	$CH_2=CH–Br$	Бромэтен, винилбромид
Аллилгалогениды	$CH_2=CH–CH_2Cl$	3-Хлорпропен, аллилхлорид
Арилгалогениды		Фторбензол
Бензилгалогениды		α-Иодэтилбензол

В данной главе рассмотрены моногалогенуглеводороды и только некоторые ди- и полигалогенуглеводороды, имеющие практическое значение.

16.1. Физические свойства галогенуглеводородов

Галогенуглеводороды, имеющие полярные связи C–Hal (halogen) ковалентной природы, в отличие от углеводородов обладают заметным дипольным моментом (табл. 16-1), сопоставимым по величине с дипольным моментом спиртов.

Молекулярному типу кристаллической решетки галогенуглеводородов, который следует из данных табл. 16-1 (это типичные органические диэлектрики), соответствуют слабые межмолекулярные взаимодействия диполь-дипольного и дисперсионного типов.

По этой причине для галогенуглеводородов, как и для углеводородов, характерны низкие температуры плавления и кипения (табл. 16-2).

Галогенуглеводороды практически нерастворимы в воде, но растворимы в большинстве органических раствори-

Таблица 16-1

Дипольные моменты некоторых органических соединений (в газообразном состоянии)

Соединение	Дипольный момент, Д	Соединение	Дипольный момент, Д
$CH_3–CH_3$	0	$CH_3CH_2–F$	1,95
$CH_3–NH_2$	1,32	$CH_3CH_2–Cl$	2,02
$CH_3–OH$	1,69	$CH_3CH_2–Br$	1,95
$CH_3–F$	1,81	$CH_3CH_2–I$	1,82
$CH_3–Cl$	1,86	CH_2F_2	1,91
$CH_3–Br$	1,78	CH_2Cl_2	1,63
$CH_3–I$	1,59	CH_2Br_2	1,48
CH_3CH_2OH	1,69	$CHCl_3$	1,12
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	1,16	$CHBr_3$	0,98
$CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–CH_3$	2,85	CF_2Cl_2	1,18
		C_6H_5Cl	1,70

телей, обладают характерным слегка сладковатым запахом, растворяют жиры. Полигалогенуглеводороды хорошо обезжиривают поверхности металлов, одежду.

Особенности физических свойств галогенуглеводородов используются в практических целях.

Таблица 16-2

Физические свойства некоторых галогенуглеводородов и углеводородов

Формула	Название	Молек. масса	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
			плавления	кипения	
1	2	3	4	5	6
Углеводороды					
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Бутан	58	–138,3	–0,5	0,579*
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Гептан	100	–90,6	96,4	0,684
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Декан	142	–29,7	174,1	0,730
o-$C_6H_4(CH_3)_2$	*o*-Ксилол	106	–25,2	144,4	0,880
Моногалогенуглеводороды					
CH_3Cl	Метилхлорид	50,5	–103,6	–23,7	0,992*
CH_3Br	Метилбромид	95	–96,8	3,5	1,735 (0 °C)
CH_3I	Метилиодид	142	–66,1	42,5	2,279
CH_3CH_2Cl	Этилхлорид	64,5	–140,8	12,4	0,924 (0 °C)
CH_3CH_2Br	Этилбромид	109	–119,0	38,4	1,461
CH_3CH_2I	Этилиодид	156	–110,9	72,3	1,936
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	Бутилхлорид	92,5	–123,1	78,5	0,887
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	Бутилбромид	137	–112,4	101,6	1,276
$CH_3(CH_2)_6CH_2Cl$	Октилхлорид	148,5	–	183,0	0,872 (25 °C)
$CH_3(CH_2)_6CH_2Br$	Октилбромид	193	–55,0	201,5	1,110
$CH_2=CHCl$	Винилхлорид	62,5	–59,7	–13,0	0,969
$CH_2=CHBr$	Винилбромид	107	–139,5	16,0	1,517 (14 °C)

Окончание таблицы 16-2

1	2	3	4	5	6
=CH–CH_2Cl	Аллилхлорид	76,5	–134,5	45,0	0,938
=CH–CH_2Br	Аллилбромид	121	–119,4	71,0	1,398
$_5Cl$	Хлорбензол	112,5	–45,2	132,0	1,106
$_5Br$	Бромбензол	157	–30,6	156,2	1,495
$_5CH_2Cl$	Бензилхлорид	171	–39,0	179,4	1,103 (18 °C)
Ди-, полигалогенуглеводороды					
Cl_2	Метиленхлорид	85	–96,8	40,2	1,336
$_3$	Хлороформ	119,5	–63,5	61,2	1,488
	Четыреххлористый углерод	154	–22,9	76,7	1,594
Cl–CH_2Cl	1,2-Дихлорэтан	99	–35,3	83,7	1,252
$_1$=CCl_2	Трихлорэтилен	131,5	–73,0	87,0	1,466
= CCl_2	Тетрахлорэтилен	154	–22,0	121,0	1,625
$_2$	Дифтордихлорметан (фреон 12)	121	–158,0	–29,8	1,323 (21 °C)
$_6$	Гексахлорбензол	285	231,0	322,0	2,044 (24 °C)
$_6H_6Cl_6$	γ-Гексахлорциклогексан (гексахлоран)	291	112,0		1,890 (19 °C)

температуре кипения.

Строение галогенуглеводородов

Для галогенуглеводородов характерны структурная, оп-кая (конфигурационная) (по асимметрическому атому рода, связанному с галогеном), конформационная изо-ия.

На свойства галогенуглеводородов оказывают перво-нное влияние природа галогена и структура углеводо-ого радикала.

Заметный дипольный момент свидетельствует о поляр-характере связей C–Hal. Степень поляризации (поляр-

ность) связи можно оценить величиной дипольного момента связи.

Для связей C–Hal дипольные моменты имеют следующие значения:

Связь	C–F	C–Cl	C–Br	C–I
μ, Д	1,83	2,05	2,04	1,80

Как видно из сравнения величин дипольных моментов, степень поляризации (полярность) связи тем выше, чем больше электроотрицательность галогена. Исключение составляют связи C–F и C–Cl, но это объясняется сильным увеличением длины связи при переходе от элемента второго периода к элементу третьего периода.

Поляризуемость, то есть способность к дополнительной поляризации под влиянием внешнего электрического поля, в результате чего индуцируется наведенный дипольный момент, качественно может быть оценена по величине молекулярной рефракции. Хотя аддитивность рефракции для органических соединений часто нарушается, тем не менее можно оценить вклад отдельных атомов в суммарную молекулярную рефракцию, в рефракцию связей. Для галогенов они имеют значения:

Атом	F	Cl	Br	I
R_D	0,810	5,821	8,741	13,951

R_D — атомная рефракция, вычисленная из показателя преломления для *D*-линии натрия.

Поляризуемость тем выше, чем больше у атома электронных оболочек, что и отражается величинами вкладов атомов галогенов в молекулярную рефракцию.

Химические свойства галогенуглеводородов зависят как от поляризации, так и от поляризуемости связей, в первую очередь — связей C–Hal. Среди многочисленных факторов, влияющих на поляризацию и поляризуемость, следует принять во внимание такие, как природа галогена, уг-

Таблица 16-3

Длины связей и дипольные моменты некоторых моногалогенуглеводородов

Тип соединения	Длина связи C–X, Å		Дипольный момент, Д	
	X = Cl	X = Br	R–Cl	R–Br
C_2H_5X	1,77	1,91	2,05	2,02
$CH_2{=}CHX$	1,69	1,86	1,44	1,41
C_6H_5X	1,69	1,86	1,73	1,71

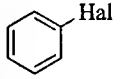
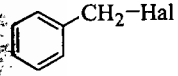
водородного радикала, атакующей частицы, растворите-, условия катализа и т. д.

Длины связей C–Hal зависят от природы галогена, типа бридизации атома углерода и, в свою очередь, влияют на личины дипольных моментов (табл. 16-3).

Значения энергий связей C–Hal, оказывающих первотепенное влияние на их химические свойства, представены в табл. 16-4.

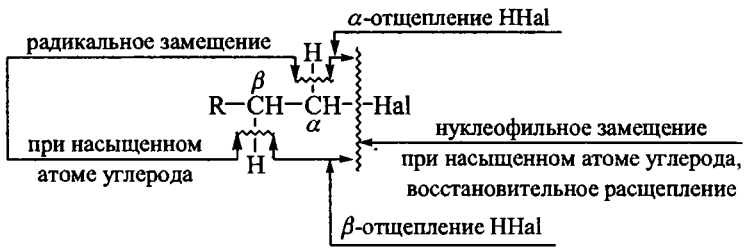
Таблица 16-4

Энергии разрыва связей C–Hal в некоторых органических соединениях

Соединение	Энергия разрыва связи, кДж/моль			
	C–F	C–Cl	C–Br	C–I
$CH_3–CH_2–Hal$	460,5	336,6	272,1	221,9
$CH_2{=}CH–Hal$	489,8	372,6	309,8	—
$CH_2{=}CH–CH_2–Hal$	—	251,2	192,6	173,7
	510,7	347,4	297,2	265,4
	—	284,6	213,5	190,0

16.3. Химические свойства алкилгалогенидов

Химические свойства алкилгалогенидов обусловлены реакциями с участием связей C–Hal и C_α–H, C_β–H как по каждой из них, так и с совместным участием связей C–Hal и C–H, и могут быть представлены схемой:



Связь C–Hal поляризована по типу $C^{\delta\oplus} \longrightarrow Hal^{\delta\ominus}$ и расщепляется в растворе гетеролитически с нуклеофильной атакой на атом углерода и, соответственно, нуклеофильным замещением галогена. Образование карбокатиона в *газовой фазе* термодинамически крайне неблагоприятно. Например, реакция

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^{\oplus} + Cl^{\ominus}$$

в *газовой фазе* является эндотермичной, $\Delta H = +656{,}9$ кДж/моль [37, т. 1, с. 177]. В растворе сольватация образующихся ионов облегчает гетеролитический разрыв связи C–Hal. В *газовой фазе* гомолитическое расщепление связи C–Hal требует меньших затрат энергии (табл. 16-4), чем гетеролитический разрыв.

Реакции замещения по связям C_α–H, C_β–H, C_γ–H и др. аналогичны реакциям замещения, характерным для углеводородов, детали химического поведения относятся к скоростям реакций, условиям их осуществления.

Отщепление HHal в зависимости от того, какая связь C–H разрывается, дает разные продукты. Реакция с участием C_β–H приводит к образованию алкена, с участием C_α–H — карбена; направление реакции зависит от строения алкильного радикала и природы реагента.

Карбен — это незаряженная частица, в которой атом ерода ковалентно связан с двумя заместителями и имеет е две не участвующие в связях атомные орбитали, заня- двумя электронами.

$$Cl + CH_3CH_2\ddot{C}H: \longleftarrow H_3C-\overset{\beta}{C}H-\overset{\alpha}{C}H-Cl \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + HCl$$

этилкарбен, пропилиден — пропен

В обычных условиях карбены являются промежуточ- ми соединениями (короткоживущими интермедиатами) бладают высокой реакционной способностью.

16.3.1. Реакции нуклеофильного замещения

Взаимодействие алкилгалогенидов с нуклеофильными гентами в общем виде можно представить следующим разом:

$$R\text{–}Hal + Y^{\ominus} \longrightarrow R\text{–}Y + Hal^{\ominus}$$

$$R\text{–}Hal + HY: \longrightarrow R\text{–}\overset{\oplus}{Y}H + Hal^{\ominus} \longrightarrow R\text{–}Y + HHal$$

Атом галогена вытесняется из субстрата нуклеофиль- м реагентом типа HY:. Некоторые типичные реакции клеофильного замещения галогена в алкилгалогенидах, едставленные в табл. 16-5, иллюстрируют возможности разнообразного применения в синтетических целях.

Реакции, в которых в качестве нуклеофила высту- ет растворитель, называются реакциями сольволиза. кие реакции весьма распространены в органической хи- и и играют важную роль. Примерами реакций сольволи- являются реакции гидролиза (вода), аммонолиза (жид- й аммиак), алкоголиза (спирт) и т. д. Реакции гидролиза носятся к числу важнейших в биохимических процессах.

Реакции нуклеофильного замещения известны и для угих классов органических соединений. Общим для всех х является поляризация связи по типу $C^{\delta\oplus} \longrightarrow X^{\delta\ominus}$, где качестве замещаемой группы X могут выступать группы:

$$-OH,\ -OR,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{O}CR,\ -OSO_2OR,\ -OSO_2R,\ -\overset{\oplus}{N}R_3,\ -\overset{\oplus}{N}{\equiv}N$$

Таблица 16-5

Типичные реакции нуклеофильного замещения галогена в алкилгалогенидах

Алкил-галогенид (Hal = Cl, Br, I)	Нуклеофильный реагент	Продукт реакции	Растворитель
1	2	3	4
R–Hal + $Y^{\ominus}$ ⟶ R–Y + $Hal^{\ominus}$			
R–I	$F^{\ominus}$ (AgF, HgF_2)	R–F	Диметилформ-амид, диоксан
R–I	$Cl^{\ominus}$ (Hg_2Cl_2, $AgCl$)	R–Cl	Ацетон, этанол
R–Br	$Cl^{\ominus}$ ($SbCl_5$)	R–Cl	Спирт + вода
R–Cl	$Br^{\ominus}$ ($AlBr_3$)	R–Br	Ацетон, диоксан
R–I	$Br^{\ominus}$ (Cu_2Br_2, $AgBr$)	R–Br	Ацетон, этанол
R–Cl, R–Br	$I^{\ominus}$ (KI, NaI, CaI_2)	R–I	Ацетон, этанол, вода
R–Hal	$HO^{\ominus}$ ($NaOH$, KOH)	R–OH	Вода, вода + диоксан
R–Hal	$R'O^{\ominus}$ (R'ONa)	R–OR′	Метанол, этанол
R–Hal	$R'C(=O)O^{\ominus}$ (R′COONa)	$R-O-C(=O)R'$	Уксусная кислота
R–Hal	$R'S^{\ominus}$ (R′SNa)	R–SR′	Этанол, диметил-формамид
R–Hal	$NH_2^{\ominus}$ (NH_2Na)	RNH_2	Аммиак жидкий
R–Hal	$NO_2^{\ominus}$ ($NaNO_2$, KNO_2)	$R-NO_2$	Диметил-формамид
R–Hal	$^{\ominus}CN$ ($NaCN$, KCN)	R–CN	Ацетон, диметил-сульфоксид
R–Hal	$^{\ominus}C{\equiv}CH$ ($HC{\equiv}CNa$, $HC{\equiv}CMgBr$)	R–C≡CH	Аммиак жидкий, диэтиловый эфир
R–Hal	$^{\ominus}CH_2CH_3$ (CH_3CH_2Na)	$R-CH_2CH_3$	Гексан, петролей-ный эфир
R–Hal	$H^{\ominus}$ ($NaBH_4$, $LiAlH_4$, LiH)	R–H	Тетрагидрофуран
R–Hal + HY ⟶ $RY^{\oplus}H$ + $Hal^{\ominus}$ ⟶ RY+ HHal			
$(CH_3)_3C$–Hal	H_2O	$(CH_3)_3C$–OH	Вода

Окончание таблицы 16-5

1	2	3	4
$(CH_3)_3C$–Hal	R–OH	$(CH_3)_3C-O-R$	Спирты
$(CH_3)_3C$–Hal	$RC(=O)OH$	$(H_3C)_3C-O-C(=O)R$	Карбоновые кислоты
R–Hal	NH_3	$R-NH_2$	Аммиак, метанол
R–Hal + Y: ⟶ $RY^{\oplus}$ + $Hal^{\ominus}$			
R–Hal	$(CH_3)_3N$:	$[R-N(CH_3)_3]^{\oplus}Hal^{\ominus}$	Эфир, бензол
R–Hal	$(CH_3)_2S$:	$[R-S(CH_3)_2]^{\oplus}Hal^{\ominus}$	Эфир, бензол
R–Hal	$(CH_3)_3P$:	$[R-P(CH_3)_3]^{\oplus}Hal^{\ominus}$	Эфир, бензол

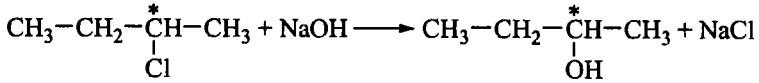
Практическое осуществление реакций нуклеофильного замещения с приемлемыми скоростями зависит во многом от правильного выбора растворителя, в котором должны растворяться как слабополярный субстрат, так и полярный реагент (например, NaBr, NaOH, NaCN, CH_3COONa и др.). Удобным компромиссом оказываются умеренно полярные растворители и содержащие их смеси, например, ацетон, водный ацетон, этанол, водный этанол, водный диоксан, апротонные растворители типа диметилформамида, диметилсульфоксида, сульфолана, гексаметилфосфортриамида, и др. Характеристики и типы растворителей приведены в главе V.

16.3.1.1. Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение включает разрыв связи C–Hal и образование новой связи C–Y. Эти процессы могут идти или одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Таким образом, возможны два механизма ре-

акций нуклеофильного замещения у sp^3-гибридного атома углерода: синхронный и асинхронный.

Синхронный (S_N2) механизм. Рассмотрим типичную реакцию S_N2 типа на следующем примере:



втор-бутилхлорид — *втор*-бутиловый спирт

Особенностью реакции типа S_N2 является то, что продукт реакции остается оптически активным, если этим свойством обладал и исходный субстрат (хиральный центр — асимметрический атом углерода — отмечен звездочкой *).

Реагент ($^{\ominus}$OH) атакует асимметрический атом углерода субстрата с «тыла» по отношению к галогену (так легче подойти, отсутствует межатомное отталкивание от атома галогена). По мере приближения реагента все три заместителя, отталкиваясь от него, «уходят» по другую сторону плоскости, проходящей через асимметрический атом углерода и перпендикулярной линии связи C–Hal. В переходном состоянии три заместителя оказываются в этой плоскости, а атом углерода, атакуемый реагентом, переходит в sp^2-гибридное состояние, его p-орбиталь перекрывается одновременно с атомными орбиталями кислорода и хлора. Максимальное перекрывание в этом случае возможно при расположении атомов O, C, Cl на прямой, перпендикулярной плоскости, в которой располагаются три заместителя. Формирование обычной двухэлектронной двухцентровой связи O–C продукта реакции приводит к перемещению трех заместителей по другую сторону плоскости, и таким образом продукт реакции образуется в виде энантиомера, относящегося к противоположному по отношению к исходному соединению конфигурационному ряду. Энергетический профиль S_N2 реакции показан на рис. 16.1.

Обращение конфигурации в реакциях S_N2 типа впервые обнаружил П. Вальден в 1898 г., это явление в его честь называют ***вальденовским обращением***.

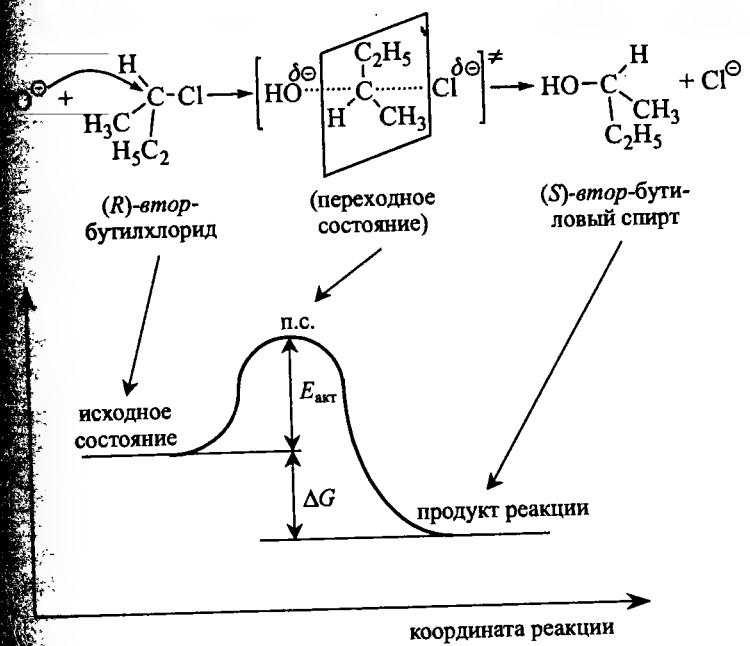


Рис. 16.1. Энергетический профиль S_N2 реакции:
$E_{акт}$ — энергия (энтальпия) активации;
ΔG — энтальпия реакции (изобарный процесс в закрытых системах)

Доказательство механизма реакции S_N2 типа осуществ-ют, рассматривая кинетику реакции, стереохимию про-сса, влияние на скорость реакции и ее стереохимический зультат природы алкильной группы, нуклеофила, уходя-ей группы, растворителя.

Кинетика S_N2 реакции. Реакция S_N2 типа, как следует предполагаемого механизма, должна быть бимолекуляр-й, одностадийной. Изучение кинетики S_N2 реакции под-рждает эту гипотезу. Скорость изучаемой реакции выра-ается уравнением, соответствующим реакции второго по-дка:

$$V = k\,[^{\ominus}\mathrm{OH}]\,[\mathrm{CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3}].$$

Таблица 16-6

Влияние алкильных групп на скорость реакции S_N2 типа [11, т. 1, с. 329] $RBr + I^{\ominus} \rightleftharpoons RI + Br^{\ominus}$ (в ацетоне)

Алкильная группа	Относительная скорость	Алкильная группа	Относительная скорость
$-CH_3$	145	$-CH(CH_3)-CH_3$	0,0078
$-CH_2CH_3$	1	$-CH(CH_3)-CH_3$	< 0,00051
$-CH_2CH_2CH_3$	0,82		
$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	0,036	$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$	0,000012

Обозначения механизма реакции, введенные К. Ингольдом [10], связаны с сокращениями: *S* — *substitution*, *N* — *nucleophilic*, 1 — мономолекулярный, 2 — бимолекулярный.

Природа алкильной группы. Реакции S_N2 типа протекают у sp^3-гибридного атома углерода легче, чем при ином типе гибридизации (sp^2 или sp), что легко понять, если сравнить энергии разрыва связей C–Hal (табл. 16-4). При атаке с «тыла» по отношению к атому галогена наличие объемных групп, связанных с атакуемым атомом углерода, затрудняет нуклеофильную атаку. Данное предположение подтверждают кинетические данные (табл. 16-6).

При нарастании затрудненности нуклеофильной атаки в этом ряду начинают превалировать реакции отщепления, конкурирующие с реакцией S_N2. Таким образом, в реакциях S_N2 типа реакционная способность R–Hal в зависимости от природы алкильного радикала уменьшается в ряду:

первичный > вторичный > третичный

⟶ скорость S_N2 реакции уменьшается

Малая скорость реакции S_N2 типа у неопентилбромида (табл.16-6), несмотря на принадлежность неопентильного радикала к первичному типу, объясняется затруднениями атаки реакционного центра нуклеофилом с «тыла» по отношению к атому брома в соответствии с механизмом S_N2 реакции. Это лишний раз подтверждает значение стерических (пространственных) факторов в S_N2 реакциях.

Нуклеофилы, нуклеофильность. ***Нуклеофилами*** являются любые частицы — доноры электронной пары, однако в силу этого они являются и ***основаниями***. Тем не менее к понятия ***основность*** и ***нуклеофильность*** принято вкладывать разный смысл.

Стандартной мерой ***основности***, то есть силы основания B:, является положение равновесия в реакции переноса протона при взаимодействии с водой как кислотой:

$$\underset{\text{основание}}{B:} + \underset{\text{кислота}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{кислота}}{BH^{\oplus}} + \underset{\text{основание}}{{}^{\ominus}OH}$$

а количественной характеристикой служит величина $K_в$ — константа основности, которая связана с константой равновесия соотношением $K_в = K \cdot [H_2O]$, поскольку для разбавленных водных растворов концентрация воды остается постоянной:

$$K_в = K \cdot [H_2O] = \frac{[BH^{\oplus}] \cdot [{}^{\ominus}OH]}{[B]},$$

где: $K_в$ — константа основности,
K — константа равновесия.

Определенное таким образом свойство основности проявляет себя в скорости отрыва реагентом B: протона от какой-либо связи H–X. В этом случае часто говорят о кинетической основности.

Под ***нуклеофильностью*** понимают проявляющуюся в скорости реакций замещения или присоединения относительную способность реагента Y: как донора электронов к образованию связи с каким-либо отличным от водорода атомом, чаще всего атомом углерода. Количественной ха-

Таблица 16-7

Реакционная способность нуклеофилов в реакции с метилбромидом в воде при 50 °С [11, т. 1, с. 333]

Нуклеофил	Скорость относительно воды	$K_в$, моль/л
H_2O	1	10^{-6}
$CH_3COO^{\ominus}$	520	10^{-11}
$Cl^{\ominus}$	1100	$\sim 10^{-20}$
$Br^{\ominus}$	7800	$< 10^{-20}$
$N_3^{\ominus}$	10 000	10^{-11}
$HO^{\ominus}$	16 000	1
$C_6H_5NH_2$	31 000	10^{-10}
$NCS^{\ominus}$	59 00	10^{-14}
$I^{\ominus}$	110 000	$< 10^{-22}$

рактеристикой этого свойства может служить, например, скорость реакции S_N2 типа, протекающей с участием реагента Y: и выбранных в качестве стандартных субстрата, например, CH_3Br, и растворителя (табл. 16-7).

Способность к проявлению нуклеофильных свойств тем выше, чем легче нуклеофил вступает в донорно-акцепторное взаимодействие. С этой точки зрения активность различных типов электронов, обусловливающих донорную функцию нуклеофила, изменяется следующим образом:

несвязывающие электроны валентного уровня $\gg$ π-связывающие электроны $\gg$ σ-связывающие электроны

⟶ нуклеофильность уменьшается

Анионы $Y^{\ominus}$ являются более сильными нуклеофилами по сравнению с сопряженными им кислотами HY в силу наличия в $Y^{\ominus}$ избытка электронов, например:

$HS^{\ominus} > HSH$, $RO^{\ominus} > ROH$, $Cl^{\ominus} > HCl$ и т. д.

При движении сверху вниз в группе периодической системы элементов размеры атомов увеличиваются, способность отдать электроны и поляризуемость растут, следовательно, относительная реакционная способность нуклеофилов (нуклеофильность) изменяется в рядах:

$$\left.\begin{array}{l} F^{\ominus} < Cl^{\ominus} < Br^{\ominus} < I^{\ominus} \\ RO^{\ominus} < RS^{\ominus} \\ NH_2^{\ominus} < PH_2^{\ominus} \end{array}\right\}$$

⟵ нуклеофильность уменьшается

Нуклеофильность зависит от типа растворителя. В апротонных растворителях, например, в диметилформамиде, нуклеофильность падает в ряду:

$$^{\ominus}CN > CH_3COO^{\ominus} > F^{\ominus} > N_3^{\ominus} > Cl^{\ominus} > Br^{\ominus} > I^{\ominus} > {}^{\ominus}SCN$$

⟶ нуклеофильность в апротронных растворителях уменьшается

В то же время в протонных растворителях ряд активности нуклеофилов иной:

$$HS^{\ominus} \sim RS^{\ominus} > I^{\ominus} > Br^{\ominus} > RO^{\ominus} > Cl^{\ominus} > CH_3-C(=O)-O^{\ominus} > {}^{\ominus}O-N(=O)=O$$

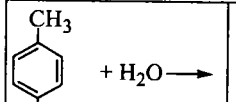
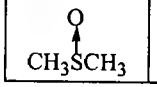
⟶ нуклеофильность в протонных растворителях уменьшается

Влияние растворителя на скорость S_N2 реакций. Тип растворителя, применяемого при осуществлении реакций S_N2 типа, оказывает очень заметное влияние на скорость таких процессов, как это видно из данных табл. 16-8.

Ускорение S_N2 реакций при переходе из протонного в апротонный растворитель (нитрометан, диметилсульфоксид, табл. 16-8) можно объяснить тем, что в этих растворителях изменяется характер взаимодействия нуклеофила с молекулами растворителя. Протонные растворители, например, вода, спирты, карбоновые кислоты, участвуют в сольватации анионов за счет донорно-акцепторного взаи-

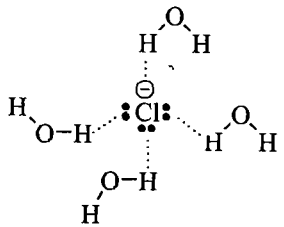
Таблица 16-8

Влияние растворителя на скорость реакций S_N2 типа

Растворитель	Относительная скорость реакции		
	 + H_2O → [2, с. 172]	* $I^{\ominus}$ + CH_3I → [54, с. 332]	$CH_3\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$ + + $N(CH_3)_3$ → [10, с. 382]
H_2O	—	1	1
CH_3OH	—	22	6
CH_3CH_2OH	0,101	65	10
$(CH_2OH)_2$	—	21	—
HCOOH	0,064[1]	—	—
CH_3COOH	0,0026	26900	—
CH_3NO_2	—	—	119
	1	—	—

[1] Частично реакция идет по S_N1 типу.

модействия, в первую очередь образования с ними водородных связей:



водородные связи с растворителем

Формирование в протонных растворителях прочной сольватной оболочки оказывает наибольшее влияние на

йства малых анионов, поскольку при этом их заряд ределен по значительно большему объему. Сольватная олочка больших анионов более рыхлая (слабее водородные связи), и изменение степени локализации заряда намного меньше. Поэтому в протонных растворителях наблюдается тенденция к уменьшению нуклеофильности с уменьшением размера аниона:

$$I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$$

нуклеофильность уменьшается в воде, низших спиртах

В апротонных растворителях сольватация аниона в общем случае может быть обусловлена его значительно более слабыми донорно-акцепторными (не включающими образование водородных связей), электростатическими взаимодействиями с молекулами растворителя. По этой причине нуклеофил (анион или нейтральная молекула) в апротонном растворителе более богат энергией и, соответственно, более активен, нежели в протонном растворителе. В апротонных растворителях рыхлая сольватная оболочка сравнительно мало влияет на локализацию заряда анионов, и наблюдается обратная тенденция: в рядах родственных частиц более богатые энергией малые анионы оказываются более сильными нуклеофилами, чем анионы больших размеров:

$$I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$$

нуклеофильность уменьшается в апротонных растворителях

Важным фактором, обусловливающим высокие скорости реакций S_N2 типа в апротонных растворителях с высоким значением диэлектрической постоянной (диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, нитрометан), является их способность эффективно растворять как соли, так и обычные органические вещества.

Повысить растворимость солей в органических растворителях удается и путем добавления макроциклических (краун) полиэфиров (глава XVIII).

Влияние уходящей группы. В результате нуклеофильного замещения субстрат покидает его часть (уходящая группа) в виде аниона или нейтральной молекулы. Скорость реакции зависит от природы уходящей группы.

Сильные нуклеофилы обычно являются плохими уходящими группами. К их числу относятся: $HO^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $R_2N^{\ominus}$, $CH_3^{\ominus}$, $H^{\ominus}$. Наоборот, ***слабые нуклеофилы обычно являются хорошими уходящими группами***.

Ряд уменьшения способности быть уходящей группой следующий:

$$C_6H_5S(\rightarrow O)_2{-}O^{\ominus},\ n\text{-}CH_3{-}C_6H_4{-}S(\rightarrow O)_2{-}O^{\ominus} > I^{\ominus} > Br^{\ominus} > H_2\overset{\oplus}{O}{-} >$$

$$> (CH_3)_2\overset{\oplus}{S}{-} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$$

⟶ способность быть уходящей группой уменьшается

Асинхронный (*S*$_N$1) механизм. Рассмотрим реакцию того же соединения, что и в приведенном выше случае S_N2 реакции, со слабыми нуклеофилами, например, с водой или метанолом, которые могут являться и растворителями (реакция сольволиза):

$$CH_3CH_2\overset{*}{C}H(Cl)CH_3 + HOH \longrightarrow CH_3CH_2\overset{*}{C}H(OH)CH_3 + HCl$$

(*R*)-*втор*-бутилхлорид (*R,S*)-*втор*-бутиловый спирт

Исследование этой реакции дает следующие результаты.

Кинетика S_N1 реакции. Скорость S_N1 реакции не зависит от концентрации нуклеофильного реагента — как в случае, если реагент является растворителем (псевдопервый порядок реакции, концентрация реагента постоянна), так и в случае, когда реагент не является растворителем:

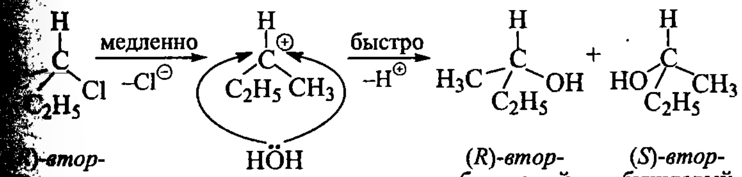
$$V = k\,[CH_3CH_2CH(Cl)CH_3].$$

Поскольку в реакции участвуют два реагента, реализа… кинетики, отвечающей реакции первого порядка, озна… что процесс как минимум двухстадиен.

Стереохимический результат S_N1 реакции. Если, как …ном случае, в реакции со слабым нуклеофилом участ… оптически активный субстрат, в котором атом гало… находится при асимметрическом атоме углерода, то …ультате реакции образуется оптически неактивный ра…ческий продукт.

Механизм S_N1 реакции. Реакция третичных и вторич… алкилгалогенидов со слабым нуклеофилом, в отличие S_N2 реакции, протекает как минимум в две стадии и …митирующей стадии, определяющей скорость всей ре…и в целом, является мономолекулярной. Такая реакция …чила название S_N1 реакции.

Субстрат в S_N1 реакции претерпевает медленный гете…тический разрыв связи C–Hal с образованием алкиль… карбокатиона. В частицах этого типа атом углерода, …отором в основном сосредоточен положительный за… находится в sp^2-гибридном состоянии. Связи, образо…ные этим атомом, располагаются в одной плоскости. …леофил далее быстро атакует карбокатион равноверо… с обеих сторон этой плоскости.



…)-*втор*-…лхлорид (*R*)-*втор*-бутиловый спирт (*S*)-*втор*-бутиловый спирт

Теоретически должна образоваться смесь равных коли…в *R*- и *S*-изомеров, то есть ***рацемат***. Соотношение *R*- и …омеров зависит во многом от типа растворителей, ис…зуемых для осуществления S_N1 реакции, ***иногда наб…ается небольшое преобладание продукта с обращен… конфигурацией***. Этот результат не является неожидан-

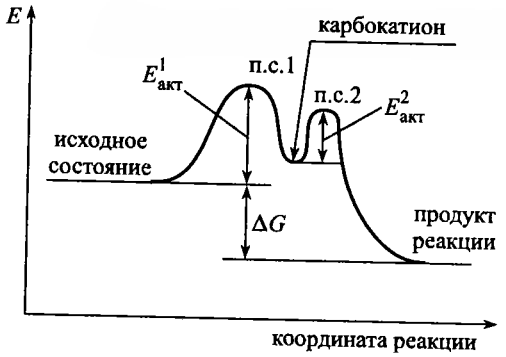


Рис. 16.2. Энергетический профиль S_N1 реакции:
стадия 1 — ионизация, в результате которой образуется карбокатион; стадия 2 — взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом; $E^1_{акт} > E^2_{акт}$, то есть стадия 1 лимитирующая; ΔG — теплота (энтальпия) S_N1 реакции (изобарный процесс в закрытых системах)

ным, так как на самом деле образуется ионная пара, и анион этой пары мешает атаке нуклеофила с фронта, то есть с той стороны, где он расположен.

Энергетический профиль S_N1 реакции показан на рис. 16.2.

Природа алкильной группы. Условия, способствующие протеканию S_N1 реакции, противоположны таковым для S_N2 процесса. Так как в лимитирующей стадии образуется карбокатион, реакция S_N1 протекает тем легче, чем он стабильнее. Как известно, стабильность карбокатиона растет в ряду:

$$CH_3^{\oplus} < CH_3CH_2^{\oplus} < H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{}^{\oplus} < H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{}^{\oplus} < CH_2=CH-CH_2^{\oplus}$$

⟶ стабильность карбокатиона растет

Следовательно, реакционная способность R–Hal в реакциях S_N1 типа в зависимости от природы R увеличивается в ряду:

первичный < вторичный < третичный, аллильный

⟶ скорость S_N1 реакции растет

кинетические данные согласуются с этими выводами (табл. 16-9).

Влияние растворителя на скорость S_N1 реакции. Требования к растворителю для осуществления S_N1 реакции более, нежели в S_N2 реакциях. Для того, чтобы мог реализоваться гетеролитический разрыв связи C–Hal в лимитирующей стадии, оба образующихся иона должны быть эффективно стабилизированы сольватацией, что имеет место при использовании высокополярных, чаще протонных, растворителей типа воды, спиртов, карбоновых кислот или при использовании смеси растворителей, увеличении доли того из них, который обладает большей сольватирующей спо-

Таблица 16-9

Влияние алкильных групп на скорости реакций S_N1 типа

Алкильная группа	Относительная скорость реакций	
	$RBr \longrightarrow R^{\oplus} + Br^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} ROH + HBr$ [11, т. 1, с. 329]	$RCl \longrightarrow R^{\oplus} + Cl^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} ROH + HCl$ [54, с. 289]
CH_3-	1,05*	–
CH_3CH_2-	1,0*	–
$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-$	11,6	0,1
$CH_2=CH-CH_2-$	–	1,0
$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-$	$1,2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^4$

* Верхний предел; истинные значения могут быть в 10^5 раз меньше, так как в случае первичных алкилгалогенидов механизм реакции почти наверняка S_N2.

Таблица 16-10

Влияние растворителей на скорость S_N1 реакций [10, с. 383]

Субстрат	Константа скорости, $с^{-1}$	Содержание воды в водном C_2H_5OH, % (по объему)						
		0	10	20	30	40	50	100
трет-C_4H_9Cl	$10^6 k_1$ (25 °C)	—	1,71	9,14	40,3	126	367	1294
трет-C_4H_9Br	$10^3 k_1$ (55 °C)	0,20	—	13,2	—	—	—	—
трет-$C_5H_{11}Cl$	$10^6 k_1$ (25 °C)	—	—	14,5	—	148	—	—
трет-$C_5H_{11}Br$	$10^4 k_1$ (25 °C)	0,11	—	5,8	—	—	—	—

собностью, в первую очередь воды. Это предположение подтверждается кинетическими данными (табл. 16-10).

Влияние уходящей группы. В реакциях S_N1 типа в лимитирующей стадии образуется анион, поэтому чем он стабильнее, тем легче гетеролитический разрыв связи C–Hal.

Ряд изменения способности быть уходящей группой — общий для S_N2 и S_N1 реакций, а при прочих равных условиях замещение тем легче, чем слабее связь C–Hal (табл. 16-11).

Соли тяжелых металлов (Ag, Hg, Cu) катализируют реакции замещения алкилгалогенидов за счет того, что уходящей группой становится галогенид металла.

$$R\text{–Hal} + \overset{\oplus}{Ag} \rightleftharpoons R\text{–Hal}\cdots\overset{\oplus}{Ag} \xrightarrow{\text{медл.}} AgHal\downarrow + R^{\oplus} \xrightarrow{HY} RY + H^{\oplus}$$

Таблица 16-11

Влияние уходящей группы на скорость S_N1 реакции [54, с. 291]

Уходящая группа, X	Относительная скорость
I–	90,1
Br–	37,2
Cl–	0,854

2. Реакции отщепления (элиминирования)

Взаимодействие алкилгалогенидов с нуклеофильными ентами возможно в двух конкурентных направлениях: ции нуклеофильного замещения сопровождаются реак- и отщепления (элиминирования). Направление реак- и соотношение продуктов зависят от подбора реаген- и условий реакции, однако осуществить реакцию со %-ной селективностью не удается.

Как отмечалось ранее, возможны β- или α-элиминиро-е.

β-Отщепление (элиминирование). Реакции этого типа ют много общего с реакциями S_N2 и S_N1 типа. Известны варианта β-отщепления (элиминирования) — реакции $E2$ и $E1$ типа.

Механизм реакции $E2$ алкилгалогенидов можно пред-ить следующим образом. Основание отрывает протон -углерода одновременно с образованием двойной связи одом галогенид аниона:

$$H_3\text{–}\overset{\alpha}{C}H\text{–}\overset{\beta}{C}H_2\text{–}H + {}^{\ominus}OH \longrightarrow [CH_3\text{–}\overset{\delta\ominus}{C}H\cdots Hal \cdots CH_2\cdots\overset{\delta\ominus}{H}\cdots OH]^{\neq} \longrightarrow$$

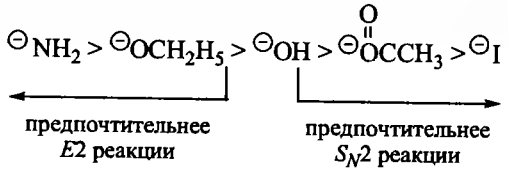
$$\longrightarrow H_2O + CH_3\text{–}CH{=}CH_2 + Hal^{\ominus}$$

чение кинетики $E2$ реакции показывает, что скорость го процесса описывается выражением

$= k_{E2}[RHal]\,[HO^{\ominus}]$ — для реакции отщепления $E2$;
$= k_{S_N2}[RHal]\,[HO^{\ominus}]$ — для реакции замещения S_N2.

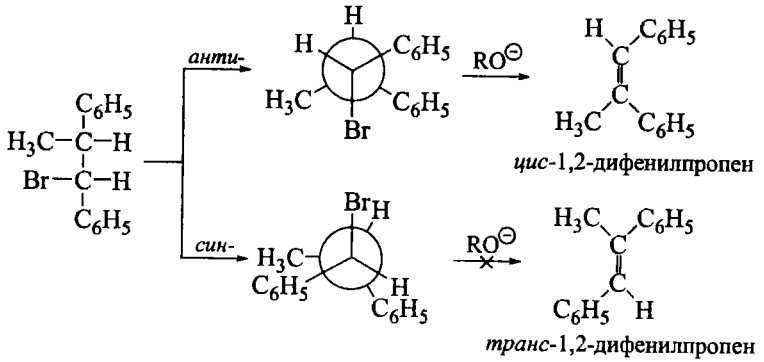
Таким образом, кинетически обе реакции однотипны, бимолекулярные, одностадийные. Энергетические про-и реакций отщепления $E2$ и S_N2 типов подобны.

Для осуществления $E2$ реакции требуются более высо-температуры, чем для S_N2 реакции, или сравнительно ные основания. Экспериментально установлен следую-й ряд активности оснований в этих процессах:

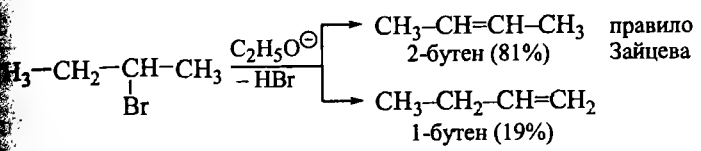


В спиртовом растворе щелочи вторичные алкилгалогениды вступают преимущественно в *E*2 реакции, в водном — S_N2 реакции. Первичные — практически полностью или с большим преобладанием по S_N2 типу, третичные — практически полностью по *E*2 типу. Влияние растворителя (вода или спирт), видимо, связано с условиями сольватации переходного состояния. S_N2 реакции благоприятствует более полярный растворитель (вода), лучше сольватируя его переходное состояние с большей локализацией заряда (реагент — анион). В спирте выигрывает переходное состояние *E*2, в котором заряд делокализован по большему объему, а переходное состояние S_N2 хуже сольватировано менее полярным растворителем (спиртом).

Связи, которые разрываются, в активированном комплексе (переходном состоянии) *E*2 реакции должны по возможности располагаться в *транс*(*анти*)-положении друг к другу, эта геометрия наиболее благоприятна по электронным требованиям процесса. Такое ограничение подтверждается ***стереоспецифичностью***, проявляющейся в образовании **только** *цис*-1,2-дифенилпропена в следующей реакции:



Если в алкилгалогениде имеется несколько связей -H, то β-протон отрывается от наиболее замещенного ма углерода. Это — **правило Зайцева**. Проиллюстрим его на следующем примере:

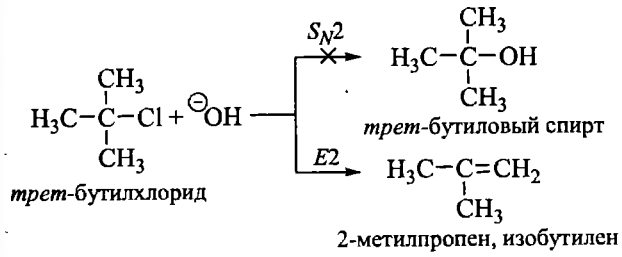


Отметим, что образуется в основном *транс*-бутен-2 %), как более стабильный геометрический изомер.

Однако известны случаи, когда образуется в основном ее замещенный алкен (**правило Гофмана**). Более подно о правилах Зайцева и Гофмана см. в [10, с. 543–561].

На соотношение реакций S_N2 и *E*2 существенное влия- оказывает природа алкильного радикала.

Пространственные затруднения имеют место для S_N2 кции в случае третичных алкилгалогенидов, но для *E*2 кции они не существенны, поэтому такие алкилгалоге- ы легко реагируют по *E*2 типу.

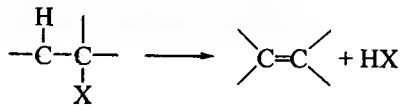


Зависимость доли реакций *E*2 от структуры алкильного икала в совокупности конкурирующих процессов *E*2 и 2 следующая:

третичный > вторичный > первичный

⟶ доля *E*2 реакций уменьшается

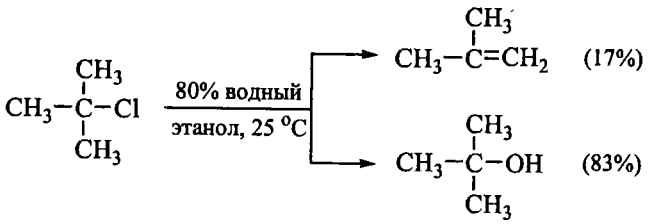
В реакциях *E*2 типа в качестве уходящей группы могут ступать не только галогены, но и другие группы:



где X = Cl, Br, I, $OC(=O)CH_3$, $OSC_6H_4CH_3$-*n*, $\overset{\oplus}{S}R_2$, $\overset{\oplus}{N}R_3$, $\overset{\oplus}{O}H_2$, $\overset{\oplus}{N}_2$

Зависимость скоростей *E*2 реакций от типа уходящей группы такая же, как в S_N2 и S_N1 реакциях.

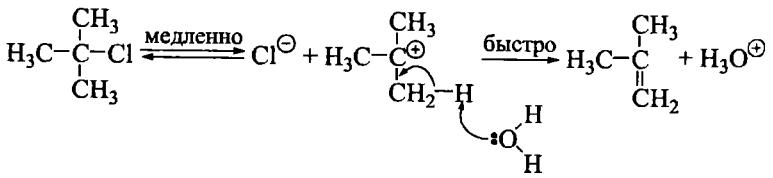
Механизм реакции *E*1. Реакции *E*1 характерны для вторичных и третичных алкилгалогенидов, как конкурирующие с S_N1 реакциями, и идут в тех же условиях. Например, из *трет*-бутилхлорида в 80%-ном водном этаноле при 25 °С образуется 83% *трет*-бутилового спирта (замещение) и 17% изобутилена (отщепление):



Соотношение продуктов реакции остается постоянным независимо от глубины превращения, то есть оба процесса кинетически идентичны и имеют общую лимитирующую стадию.

$V_{S_N1} = k_{S_N1}$ [*трет*-бутилхлорид] — для реакции замещения;
$V_{E1} = k_{E1}$ [*трет*-бутилхлорид] — для реакции отщепления.

Механизм *E*1 реакции следующий:



1 реакция, как и S_N1 реакция, является как минимум стадийной. Энергетические профили реакций отщеп- *E*1 и замещения S_N1 подобны.

Хотя лимитирующая стадия у *E*1 и S_N1 реакций общая, реакции образование продукта отщепления термодинически менее выгодно по сравнению с продуктом заме-, по этой причине продукта отщепления (алкена) об- ся меньше. Соотношение образующихся продуктов щения и отщепления зависит от температуры и типа ьзуемого растворителя.

Влияние структуры алкильной группы и природы гало- на скорость *E*1 реакции подобно их влиянию в S_N1 ре- х:

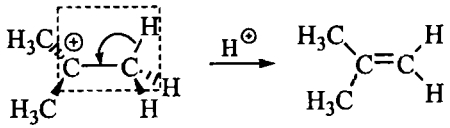
первичный < вторичный < третичный

⟶ скорость *E*1 и S_N1 реакций растет

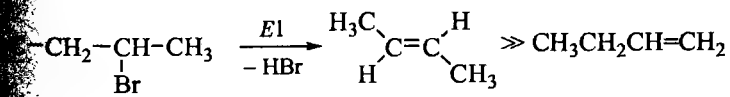
–F < –Cl < –Br < –I

⟶ скорость *E*1 и S_N1 реакций растет

Отщепление β-протона от карбокатиона проходит наи- благоприятно в том случае, когда связь C_β–H распо- ся в той же плоскости, что и вакантная p-орбиталь ибридного атома углерода карбокатиона:

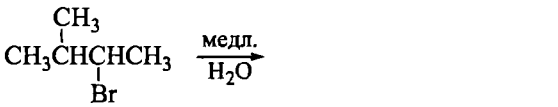


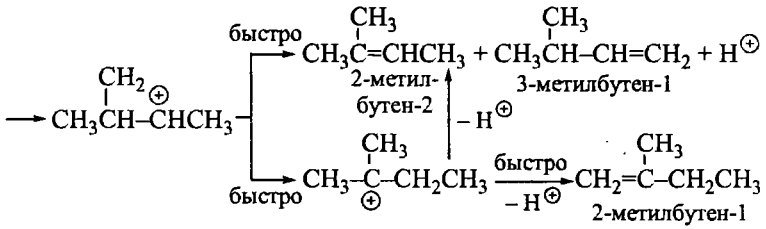
При наличии нескольких β-водородов реакции *E*1 про- от по правилу Зайцева с образованием более стабиль- алкена, как правило, в виде *транс*-изомера.



2-бромбутан — *транс*-бутен-2 — бутен-1

Образование в лимитирующей стадии карбокатиона объясняет процессы перегруппировки, которые могут сопровождать реакции S_N1 и $E1$, что связано с общим свойством карбокатионов перегруппировываться в более стабильный изомер. Примером может служить следующая реакция:

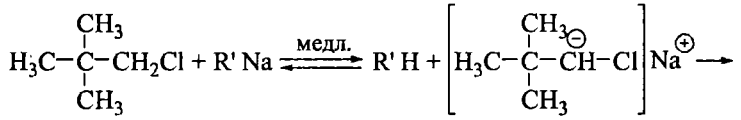




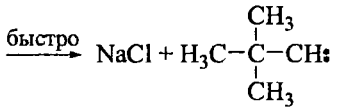
Таким образом, в результате перегруппировки в более стабильный третичный карбокатион возможно образование трех алкенов, а не двух, как можно было бы ожидать.

α-Отщепление (элиминирование). Гораздо реже, чем β-отщепление, встречаются реакции α-отщепления, в результате которых образуются карбены. Такие реакции наблюдаются в случае:

а) отсутствия β-водородов и действия очень сильных нуклеофилов:

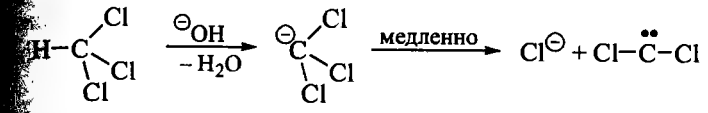


неопентилхлорид



неопентилкарбен

применения ди- и полигалогенуглеводородов:



хлороформ

дихлоркарбен

Полезно помнить:

Реакции S_N2 типа характерны для первичных алкилгалогенидов, особенно при действии сильных нуклеофи-

Таблица 16-12

Условия протекания S_N и E реакций

Субстрат (— алкил)	Уходящая группа, –X	Нуклеофил	Основная реакция
RCH_2–X	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	S_N2
	$\overset{\oplus}{H_2O}$–*	$Hal^{\ominus}$, $HOSO_2O^{\ominus}$	S_N2
	$\overset{\oplus}{H_2O}$–	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	$E2$
R_2CH–X	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	$S_N2 > E2$** (в H_2O)
	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	HOH, ROH	$S_N1 > S_N2$
	$\overset{\oplus}{H_2O}$–	$Hal^{\ominus}$, $HOSO_2O^{\ominus}$	$S_N1 > S_N2$
	$-\overset{\oplus}{N}R_3$	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	E2
R_3C–X	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	E2
	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	HOH, ROH	S_N1
	$\overset{\oplus}{H_2O}$–	$Hal^{\ominus}$, $^{\ominus}OSO_2OR$	S_N1
	$-\overset{\oplus}{N}R_3$	$HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $NC^{\ominus}$, NH_3	$E2$

Протонированный спирт.

Повышение температуры способствует протеканию $E2$ реакции.

лов в апротонных растворителях при умеренных температурах.

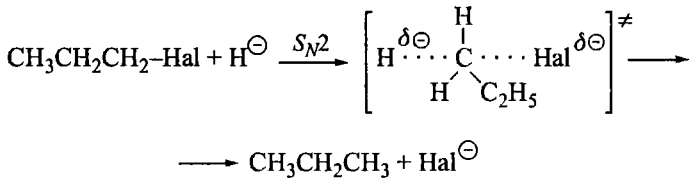
2. Реакции S_N1 типа характерны для третичных алкилгалогенидов, особенно при действии слабых нуклеофилов в протонных растворителях.
3. Для получения алкенов используют $E2$ реакции, так как они идут быстрее, с лучшим выходом, не сопровождаются перегруппировками по сравнению с $E1$ реакциями. Для осуществления реакций $E2$ типа используют спиртовую щелочь и повышенные температуры.
4. Чем сильнее основание, тем предпочтительнее реакции отщепления (элиминирования) $E2$ типа по сравнению с S_N2 реакциями.
5. Повышение температуры увеличивает долю отщепления за счет снижения доли замещения.

В табл. 16-12 обобщены эти рекомендации.

16.3.3. Реакции восстановительного расщепления

Восстановительное расщепление связи C–Hal алкилгалогенидов с образованием связей C–H и C–C в зависимости от реагента и условий реакции может протекать как по гетеролитическому, так и гомолитическому типу.

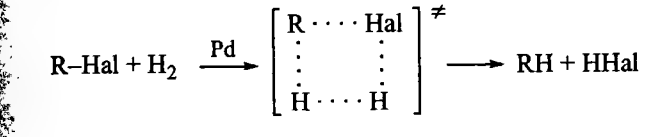
Гидриды металлов, например, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, LiH, восстанавливают алкилгалогениды по S_N2 механизму, а гидрид-ион ($H^{\ominus}$) выступает в этом случае как обычный нуклеофил:



$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_3 + Hal^{\ominus}$$

Каталитическое восстановление алкил- и арилгалогенидов водородом в присутствии металлического палладия осуществляется как синхронное взаимодействие с сорбцией и десорбцией реагентов на поверхности катализатора

огично реакции каталитического гидрирования алке- (см. раздел 10.3.1.1):



Чем слабее связь C–Hal, тем легче осуществить ката- ическое восстановление алкилгалогенидов. Основания оряют реакцию, связывая HHal.

$$R{-}I > R{-}Br > R{-}Cl > R{-}F$$

$\longrightarrow$ восстановление замедляется

Для восстановления алкилгалогенидов можно также ис- ьзовать водород, получаемый в момент выделения нат- м в спирте, цинком в соляной кислоте, цинком в спирте.

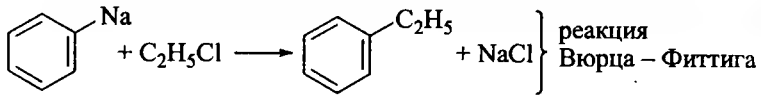
Восстановительное расщепление связи C–Hal алкил- и галогенидов с помощью металлов идет с образованием С или C–H связи. Если удается выделить образующееся всех этих случаев металлорганическое соединение, то гидролизе легко образуется C–H связь:

$$R{-}Hal + Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} RMgHal \xrightarrow{H_2O} R{-}H + Mg(OH)Hal$$

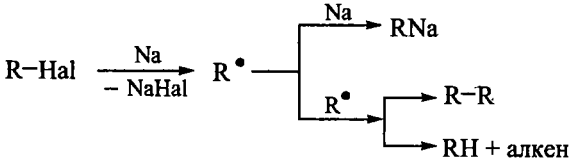
$$R{-}Hal + \underset{\text{амальгама натрия}}{Na(Hg)} \xrightarrow[-\,NaHal]{} RNa \xrightarrow{H_2O} R{-}H + NaOH$$

Активные металлорганические соединения, например, трий-, калийалкилы, реагируют с еще непрореагировавм алкил- или арилгалогенидом с образованием C–C язи:

$$\left.\begin{aligned} C_2H_5Cl + Na &\longrightarrow C_2H_5Na + NaCl \\ C_2H_5Na + C_2H_5Cl &\longrightarrow C_4H_{10} + NaCl \end{aligned}\right\}$$ реакция Вюрца



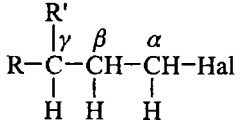
П. П. Шорыгин показал, что реакция Вюрца идет через промежуточное образование натрийалкилов. Согласно другой точке зрения углеводород образуется в результате взаимодействия (рекомбинации) свободных радикалов. Однако свободные радикалы наряду с R–Na, как было показано, образуют и углеводороды с удвоенной молекулярной массой, и продукты диспропорционирования:



Особо важное значение имеет восстановительное расщепление металлами алкил- и арилгалогенидов, которое приводит к образованию металлорганических соединений. Получение и свойства последних рассмотрены отдельно — в главе XXVII.

16.3.4. Реакции радикального замещения при насыщенном атоме углерода

Реакции радикального замещения с участием C_α–H, C_β–H, C_γ–H и других связей алкилгалогенидов аналогичны реакциям замещения, характерным для алканов.

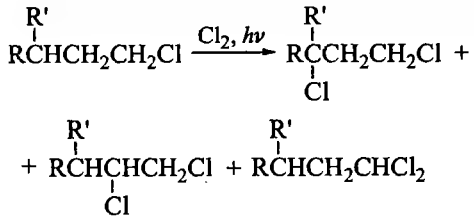


$E_{C_\alpha-H}$ = 396 кДж/моль

$E_{C_\beta-H}$ = 397,5 кДж/моль

$E_{C_\gamma-H}$ = 376,6 кДж/моль

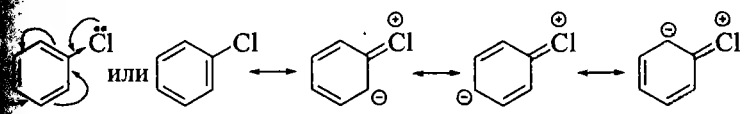
Соотношение скоростей реакций зависит от энергий разрыва С–Н связей. При галогенировании алкилгалогенидов обычно образуется смесь продуктов.



16.4. Химические свойства арилгалогенидов

Реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом кольце арилгалогенидов, влияние природы галогена на направление и относительную скорость реакций электрофильного замещения уже рассматривались в разделе, посвященном аренам. Остановимся поэтому только на реакциях арилгалогенидов, в которых принимает участие связь С–Hal.

Более высокие по сравнению с алкилгалогенидами энергии разрыва связей С–Hal арилгалогенидов и эффекты сопряжения галогена с ароматическим ядром затрудняют разрыв и реакции по связи С–Hal.

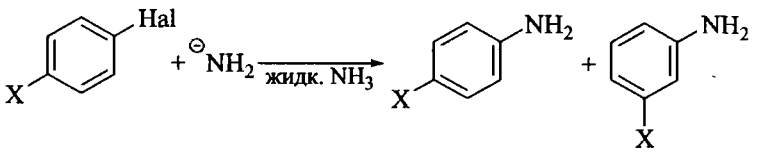


По этой причине реакции нуклеофильного замещения в арилгалогенидах идут при действии очень сильных оснований или в очень жестких условиях или при наличии заместителей, облегчающих эти реакции. Рассмотрим оба случая.

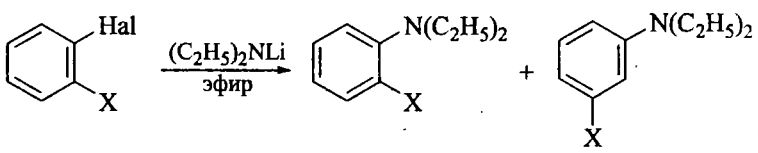
16.4.1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах

Незамещенные и замещенные арилгалогениды с электронодонорными заместителями способны вступать в реакции нуклеофильного замещения, но для их осуществления используют или очень сильные основания типа $^{\ominus}NH_2$, или

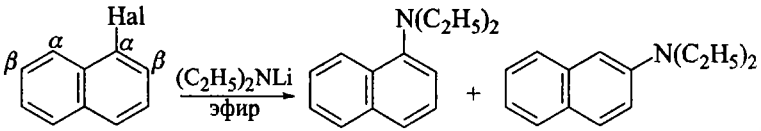
очень высокие температуры (около 300 °С). Отличительной особенностью реакций нуклеофильного замещения в рассматриваемых арилгалогенидах является возможность образования смеси изомеров, как, например, в реакциях, приведенных ниже:



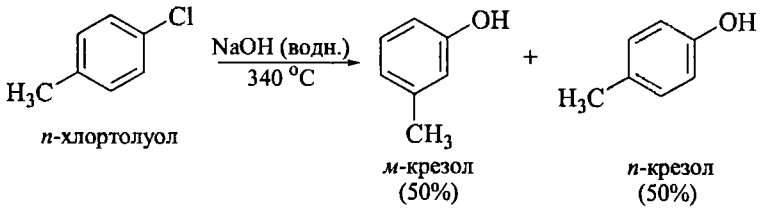
где X = Cl, Br, OC_2H_5; Hal = Cl, Br



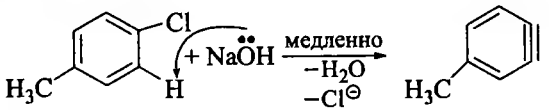
где X = Cl, Br, I, OCH_3, SCH_3, $N(CH_3)_2$, CH_3, CF_3, SO_2CH_3;
Hal = Cl, Br, I

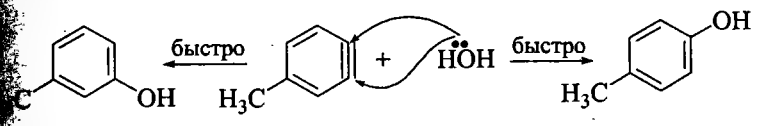


где Hal = F (α- и β-изомеры); Cl, Br, I (только β-изомеры)



Механизм этих реакций подробно изучали Робертс и его сотрудники. Используя метод меченых атомов, они доказали, что реакции идут через образование неустойчивого, энергетически богатого арина.



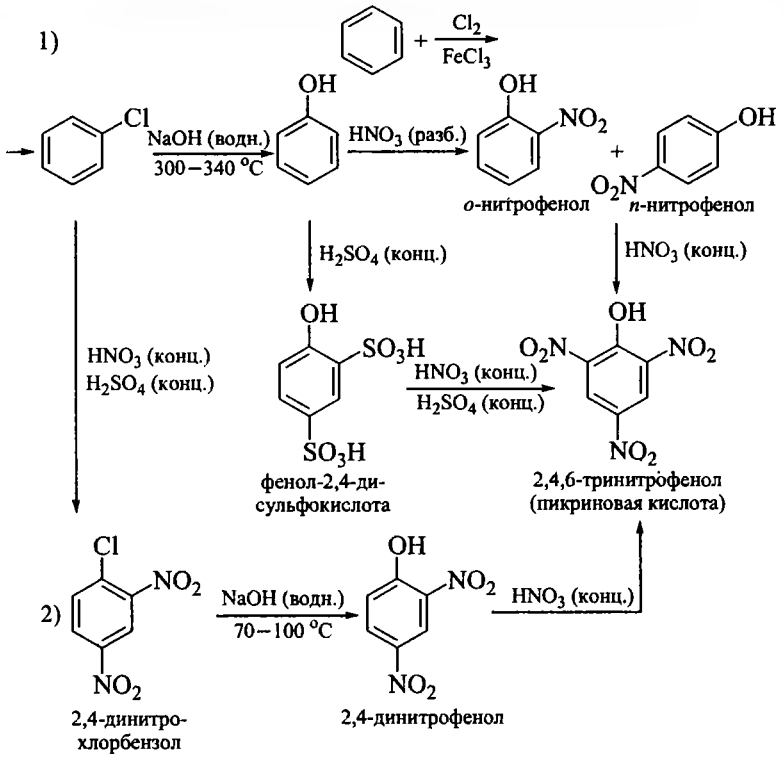


6.4.2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах

Есть ли возможность осуществления нуклеофильного замещения в арилгалогенидах в мягких условиях? Вопрос этот становится актуальным при организации промышленного производства химического продукта, получение которого включает реакцию подобного типа. Рассмотрим эту ситуацию на примере синтеза пикриновой кислоты, которая находит широкое практическое применение в качестве красителя, взрывчатого вещества, аналитического реагента. Возможны две схемы ее получения из доступного сырья — бензола.

По первой схеме сначала получают фенол из хлорбензола в аппаратах высокого давления — автоклавах — при высоких температурах, далее фенол нитруют в две стадии — сначала разбавленной HNO_3 до смеси нитрофенолов, затем конц. HNO_3, или сульфируют до фенол-2,4-дисульфокислоты с последующим нитрованием конц. HNO_3.

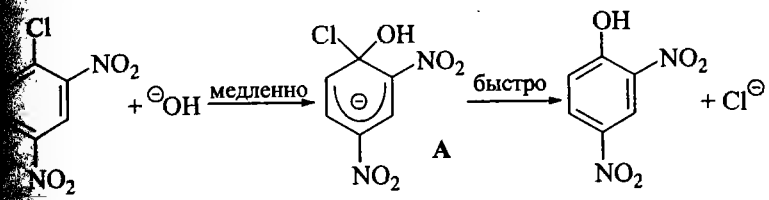
Оба варианта первой схемы имеют свои недостатки, связанные с частичным осмолением при нитровании фенола и соответственно пониженным выходом нитрофенолов или с необходимостью сульфирования фенола, что усложняет проблему утилизации сточных вод.



Вторая схема более экономична, если исходным сырьем является бензол, так как нитрование хлорбензола нитрующей смесью осуществляют при температуре кипения хлорбензола (132 °С) и можно не опасаться смолообразования. Ключевой стадией во второй схеме является нуклеофильное замещение в 2,4-динитрохлорбензоле, которое в отличие от аналогичной реакции самого хлорбензола по первой схеме идет в мягких условиях.

Как было показано, ***нуклеофильное замещение галогена в арилгалогенидах*** становится возможным ***в мягких условиях при наличии электроноакцепторных заместителей в о-, п-положениях к атому галогена***.

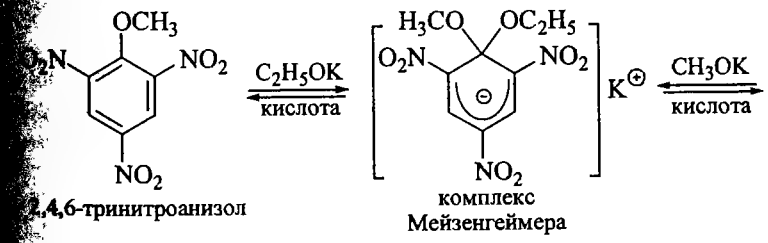
Доказано, что такая реакция идет по двухстадийному механизму, включающему образование промежуточного продукта присоединения нуклеофила к субстрату А.

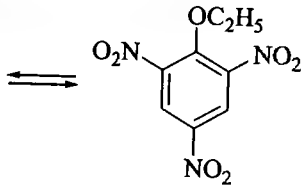


Реакция является бимолекулярной, двухстадийной, ее скорость зависит от концентрации субстрата и нуклеофила:

$$V = k\,[\mathrm{ArHal}]\,[\mathrm{HO}^{\ominus}].$$

Одним из основных доказательств реализации подобного механизма реакции нуклеофильного замещения в активированных арилгалогенидах является получение стабильных аналогов промежуточного соединения. Хотя промежуточное соединение замещения галогена в активированных арилгалогенидах еще не выделено, однако в реакциях нуклеофильного замещения алкилариловых эфиров это удалось сделать. Химическими и спектральными методами доказано, что такие промежуточные соединения являются анионными σ-комплексами, то есть они образуются в результате формирования новой σ-связи. Атакуемый нуклеофилом атом углерода становится sp^3-гибридным. Эти комплексы получили название комплексов Мейзенгеймера, который впервые получил их в 1902 году.





2,4,6-тринитрофенетол

Образование анионных σ-комплексов становится возможным при наличии электроноакцепторных заместителей, которые стабилизируют анион по механизму сопряжения. Строение анионного комплекса А может быть представлено набором предельных (резонансных) структур:

анионный комплекс А

Заместители в *мета*-положении к галогену в арилгалогенидах мало влияют на их реакционную способность, так как не участвуют в эффективной делокализации отрицательного заряда анионного σ-комплекса за счет сопряжения.

16.5. Винилгалогениды

Важнейшим и наиболее доступным представителем этого типа моногалогенуглеводородов является винилхлорид — исходный мономер для получения поливинилхлорида.

В промышленности винилхлорид получают газофазными методами: из ацетилена присоединением хлороводорода или высокотемпературным хлорированием этилена в присутствии кислорода:

$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[\text{соли Hg(II)}]{150-200\ ^\circ C} \underset{\text{винилхлорид}}{H_2C{=}CH{-}Cl} \xrightarrow[-HCl]{250-350\ ^\circ C} H_2C{=}CH_2 + Cl_2$$

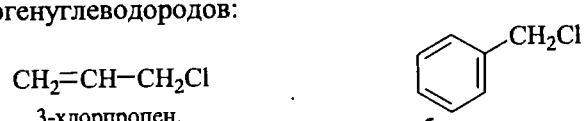
Характерной особенностью химического поведения винилгалогенидов является их инертность в реакциях нуклеофильного замещения, что неудивительно, если принять во внимание большую прочность связей C–Hal в них (см. табл. 16-4) по сравнению с алкилгалогенидами и эффекты сопряжения в соединениях этого типа.

Так, винилхлорид даже при длительном нагревании не реагирует с $AgNO_3$ в этаноле, иодистым калием, очень медленно образует ацетилен при действии NaOH в жестких условиях.

Винилгалогениды обладают высокой склонностью к полимеризации, при этом образуются высокомолекулярные продукты, например, поливинилхлорид.

16.6. Аллил-, бензилгалогениды

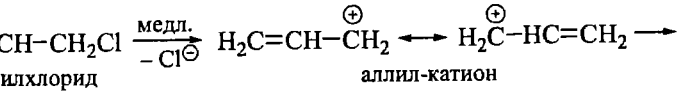
Примеры простейших представителей этих типов моногалогенуглеводородов:



3-хлорпропен, аллилхлорид

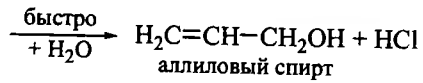
бензилхлорид

В отличие от винилгалогенидов аллил-, бензилгалогениды очень реакционноспособны и легко вступают в S_N1 и S_N2 реакции, часто при довольно низких температурах. Это объясняется как сравнительной слабостью связи C–Hal (табл. 16-4), что облегчает протекание S_N1 и S_N2 реакций, так и легкостью образования карбокатионов аллильного или бензильного типа, стабилизированных делокализацией, при S_N1 реакциях:

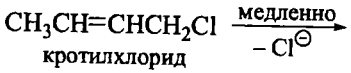


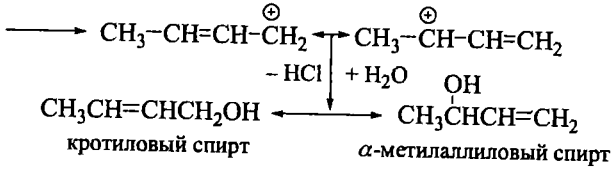
аллилхлорид

аллил-катион



S_N1 реакции аллилгалогенидов почти всегда сопровождаются перегруппировками. Покажем это на примере гидролиза кротилхлорида, где образуется два спирта вместо ожидаемого одного:





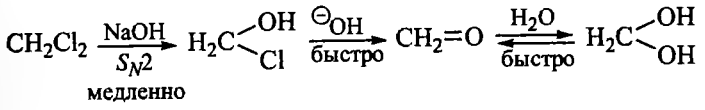
Легкость гидролиза и большая летучесть делают аллилхлорид (т. кип. 45 °С) эффективным слезоточивым веществом. Гидролиз и выделение HCl на слизистых глаза, носа (резкое изменение pH) вызывают соответствующую реакцию организма.

16.7. Ди- и полигалогенуглеводороды

Ассортимент ди- и полигалогенуглеводородов чрезвычайно многообразен. По этой причине отметим только простейшие из них, нашедшие широкое практическое применение, — производные метана, этана, этилена, бензола, некоторые другие (табл. 16-2):

CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	CCl_2F_2
дихлорметан (метиленхлорид)	трихлорметан (хлороформ)	тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)	дифтордихлорметан (фреон 12)
$CH_2Cl–CH_2Cl$	$CHCl=CCl_2$	$CCl_2=CCl_2$	C_6Cl_6
1,2-дихлорэтан	трихлорэтилен	тетрахлорэтилен	гексахлорбензол

Метиленхлорид реагирует с $^{\ominus}OH$ по S_N2 механизму менее энергично по сравнению с хлористым метилом. Продукт замещения далее быстро отщепляет HCl с образованием формальдегида, который в воде существует в виде гидрата.

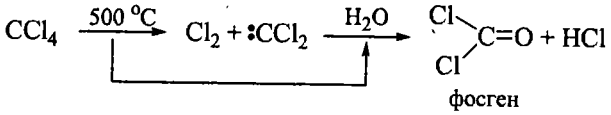


Хлороформ. Отщепление HCl в реакциях α-отщепления (элиминирования) *гем*-полигалогенуглеводородов позволяет генерировать карбены. Необходимо отметить, что в отличие от обычных алканов атом водорода в хлороформе достаточно подвижен.

Например, образование из хлороформа под действием *трет*-бутилата калия дихлоркарбена и его взаимодействие с присутствующим циклогексеном можно представить следующим образом:

Четыреххлористый углерод менее активен в реакциях S_N2 типа, чем метиленхлорид и хлороформ. Поведение CCl_4 при высоких температурах в водной среде полезно знать с точки зрения техники безопасности. При высокотемпературном термолизе тетрахлорметана образуется дихлоркарбен, который далее взаимодействует с водой, превращаясь в фосген, известное отравляющее вещество. Од-

нако не исключено, что реакция идет по типу нуклеофильного замещения.



фосген

По этой причине, хотя CCl_4 негорюч и рекомендуется для пожаротушения, использование его в таком качестве в ***закрытых помещениях*** недопустимо.

16.8. Фторуглеводороды

Выделение фторуглеводородов в отдельный раздел связано с их нестандартностью в отношении как способов получения, так и физических и химических свойств, а также с особой практической ценностью многих фторуглеводородов.

Поскольку прямое фторирование углеводородов практически невозможно из-за высокой экзотермичности (а отсюда и трудности управления процессом), химикам пришлось искать другие методы их получения, основанные на использовании более мягких фторирующих реагентов, реакций замещения на фтор других функциональных групп и т. д.

Большой вклад в развитие и становление этой области химии в нашей стране внесли И. Л. Кнунянц, Н. Н. Ворожцов-мл., Г. Г. Якобсон, А. В. Фокин, Л. М. Ягупольский.

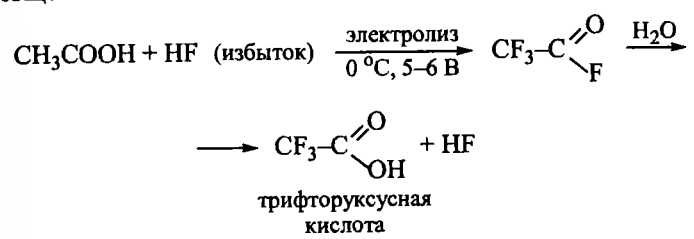
Важнейшим способом получения фторалканов остается попеременное пропускание фтора (350 °C) и углеводорода (200–300 °C) над CoF_2:

$$CoF_2 + F_2 \xrightarrow{350\ ^\circ C} CoF_3$$

$$R{-}H + 2CoF_3 \xrightarrow{200\text{–}300\ ^\circ C} R{-}F + 2CoF_2 + HF$$

Таким способом удается получить из гептана до 90% перфторгептана C_7F_{16}. Аналогично в качестве фторирующих агентов можно использовать AgF_2, CeF_4, MnF_3 и др. Высокая стоимость способа связана с большим расходом дорогого фтора.

Более дешевым является электрохимический метод использования HF (Д. Саймонс, 1949 г.) в качестве фторирующего агента:



трифторуксусная кислота

Замещение хлора на фтор в хлоралканах действием безводного HF в присутствии $SbCl_5$ не столь эффективно, высокоселективное перфторирование в данном случае не достигается.

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow[-\ HCl]{SbCl_4} CF_2Cl_2 + CF_3Cl + CFCl_3 + CF_4$$

$$2CHCl_3 + SbF_3 \longrightarrow CHFCl_2 + CHF_2Cl + SbCl_3$$

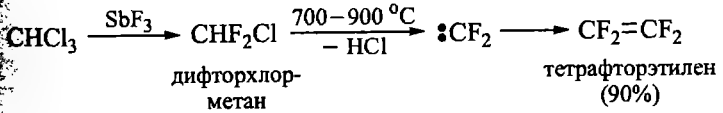
Важнейший из хладоагентов, фреон 12, получают также замещением хлора на фтор в четыреххлористом углероде действием SbF_3, с выходом 90%:

$$CCl_4 + SbF_3 \longrightarrow \underset{\text{фреон 12}}{CF_2Cl_2} + SbCl_3$$

$$SbCl_3 + HF \longrightarrow SbF_3 + HCl$$

Регенерация SbF_3 осуществляется фтороводородом (20% избыток).

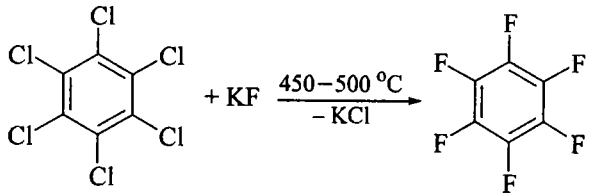
Дифторхлорметан, получаемый в аналогичном процессе из хлороформа, далее при пиролизе образует тетрафторэтилен, который легко полимеризуется до политетрафторэтилена (тефлон, фторопласт-4).



дифторхлорметан

тетрафторэтилен (90%)

В ароматическом ряду замещение хлора на фтор идет в еще более жестких условиях, примером является синтез гексафторбензола:



гексахлорбензол — гексафторбензол

Полифторуглеводороды отличаются от других галогенуглеводородов термической устойчивостью и химической инертностью.

16.9. Практическое значение галогенуглеводородов

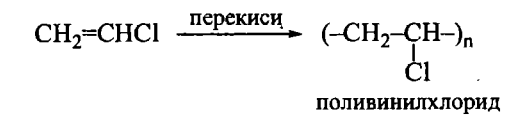
Области практического применения галогенуглеводородов чрезвычайно разнообразны. Рассмотрим только некоторые из них, характерные в первую очередь, хотя на самом деле очень трудно провести грань между ними и полифункциональными органическими соединениями, содержащими галоген(ы).

Растворители. Относительная химическая инертность полигалогеналканов, гидрофобность, пониженные температуры кипения (легкость регенерации), негорючесть делают их удобными растворителями неполярных и слабополярных веществ — смол, жиров, восков, лаков, каучуков, битумов, серы и др. В качестве растворителей нашли широкое применение метиленхлорид (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$), четыреххлористый углерод (CCl_4), 1,2-дихлорэтан ($C_2H_4Cl_2$), тетрахлорэтилен (C_2Cl_4), трихлорэтилен (C_2HCl_3), хлорбензол (C_6H_5Cl). Химическая инертность и низкая токсичность тетрахлорэтилена и трихлорэтилена делают их важнейшими растворителями для химической чистки одежды.

Хладоагенты, распылители. В отличие от аммиака, стандартного рабочего тела холодильных и кондиционирующих устройств, фреоны инертны, нетоксичны, не имеют запаха, негорючи, поэтому они нашли широкое применение в бытовых холодильниках, кондиционерах и в аэрозольных бытовых баллончиках, тюбиках и т. д. Важнейшим фреоном, как отмечалось ранее, является фреон 12 (дифтордихлорметан), имеющий т. кип. –30 °С.

Антипирены (противопожарные средства). Негорючие свойства полигалогенуглеводородов используются для защиты от возгорания древесины, тканей, пластмасс и др. Пропитка горючих материалов антипиренами препятствует их возгоранию, которое влечет за собой выделение горючих газов. Уменьшение концентрации последних и выделение антипиренами негорючих газов повышают устойчивость материалов к горению. Такими антипиренами могут служить CCl_4, полихлоралканы, гексабромбензол и др.

Полупродукты органического синтеза. Важнейшим, самым крупнотоннажным полупродуктом органического синтеза является *винилхлорид*, который легко полимеризуется с образованием поливинилхлорида (ПВХ):



поливинилхлорид

Поливинилхлорид, термопласт с мол. м. 10–50 тыс., растворимый в тетрагидрофуране, диметилформамиде, ограниченно растворимый в ацетоне, бензоле, трудногорюч, находит широкое применение для электроизоляции проводов, кабелей, в производстве листов, труб, пленок, волокон, искусственной кожи, линолеума, ковровых покрытий и т. д.

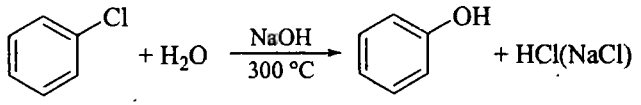
Тетрафторэтилен легко образует политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон), термопласт с мол. м. 20 тыс. – 10 млн, температурой эксплуатации от –269 °С до +260 °С.

$$F_2C{=}CF_2 \xrightarrow{\text{перекиси}} (-CF_2-CF_2-)_n$$
политетрафторэтилен

Фторопласт-4 применяют в производстве электроизоляционных пленок и труб, подшипников, уплотнителей, прокладок, поршневых колец, авиационных шлангов, труб, протезов органов человека и т. д.

Аллилхлорид применяют для получения глицерина, схема синтеза последнего приведена в главе XVII.

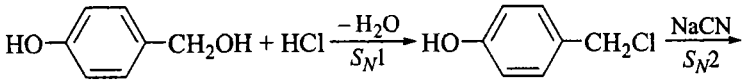
Хлорбензол — исходное сырье в промышленных методах получения фенола, пикриновой кислоты, лекарственных средств, инсектицидов.

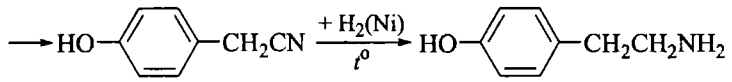


Хлористый этил используют для синтеза тетраэтилсвинца — антидетонационной присадки к бензинам:

$$C_2H_5Cl + Pb(Na) \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + NaCl$$
сплав — тетраэтилсвинец

Галогенуглеводороды широко применяют и в тонком органическом синтезе, используя реакции нуклеофильного замещения, отщепления. Примером может служить синтез тирамина — физиологически активного вещества:


п-гидроксибензиловый спирт — *п*-гидроксибензилхлорид


п-гидроксифенилацетонитрил — тирамин

Физиологически активные вещества. Спектр физиологической активности галогенуглеводородов и вообще всех галогенорганических соединений чрезвычайно разнообразен, причем выраженной зависимости физиологической активности от строения углеводородного радикала, типа и числа атомов галогена в молекуле нет.

Хлористый этил (C_2H_5Cl) обладает слабым снотворным, местным анестезирующим действием (понижает температуру вследствие высокой летучести, т. кип. 13 °С), иногда применяется для местного наркоза.

Фтористый этил (C_2H_5F) легко разлагается с выделением ядовитого HF, что делает его опасным для здоровья по сравнению с хлористым этилом.

Хлороформ ($CHCl_3$) обладает наркотическим действием и поэтому длительное время применялся для общего наркоза при хирургических операциях. На свету хлороформ довольно легко окисляется с образованием CO_2, а также ядовитых HCl, Cl и $COCl_2$ (фосген).

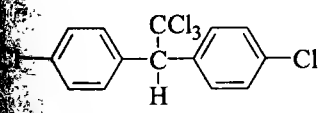
Четыреххлористый углерод (CCl_4) малотоксичен, обладает слабым наркотическим действием (более слабым, чем хлороформ и хлористый этил).

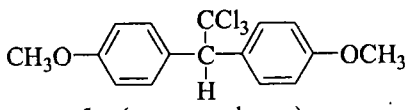
Перфторалканы — практически нетоксичны.

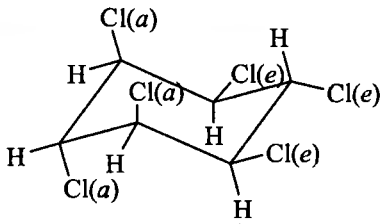
Перфторизобутилен $CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CF_2$ более токсичен, чем фосген.

Дифтордихлорметан (CF_2Cl_2) нетоксичен.

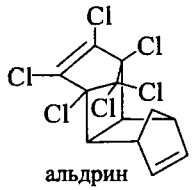
Большую группу известных инсектицидов представляют полихлоруглеводороды, которые, однако, ядовиты не только для вредителей сельского хозяйства, но и для человека. Отметим некоторые из них:


бис-(*п*-хлорфенил)трихлорметилметан (ДДТ)


бис-(*п*-метоксифенил)трихлорметилметан (метоксихлор)

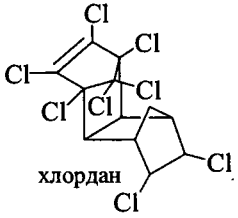


(*e,e,e,a,a,a*)-гексахлорциклогексан
(линдан, гексахлоран)



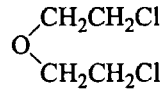
альдрин

дильдрин

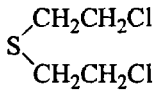


хлордан

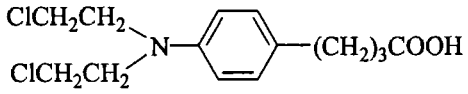
Интересную группу физиологически активных соединений представляют так называемые β-галогеналкильные производные:



ди(β-хлорэтиловый) эфир
(окуриватель почв)

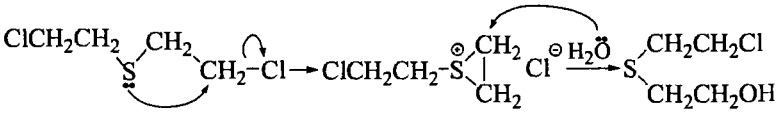


ди(β-хлорэтил)сульфид,
иприт (отравляющее вещество)



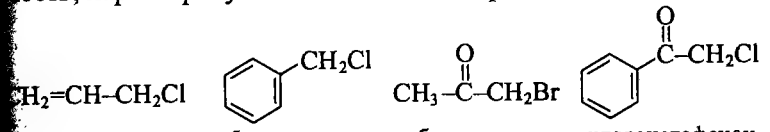
хлорамбуцил
(лекарство для лечения белокровия)

Особенностью этих соединений является наличие β-хлорэтильной группы, которая обладает ярко выраженным «алкилирующим» действием через промежуточное образование очень активного трехчленного цикла.



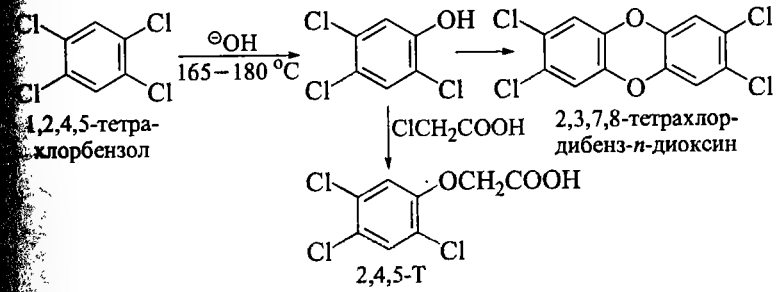
В качестве нуклеофила, раскрывающего цикл, могут выступать группы $-NH_2$, $-OH$ и др., выполняющие роль «сшивающего агента» биохимических компонентов клетки.

Вещества слезоточивого действия, имея высокую летучесть, характеризуются легкостью гидролиза связи C–Hal.



аллилхлорид | бензилхлорид | бромацетон | хлорацетофенон

Отметим также чрезвычайно токсичный и очень устойчивый в природных условиях 2,3,7,8-тетрахлордибенз-*п*-диоксин (диоксин), который в качестве примеси образуется при синтезе гербицида 2,4,5-Т. Доказано, что диоксины образуются и при сгорании поливинилхлорида, то есть сжигание отходов, содержащих этот материал, приводит к опасным для человека и животных последствиям.



1,2,4,5-тетрахлорбензол | 2,3,7,8-тетрахлордибенз-*п*-диоксин | 2,4,5-Т

Несмотря на ограниченное число рассмотренных примеров практического применения галогенорганических соединений, значение последних очевидно.

16.10. Способы получения галогенуглеводородов

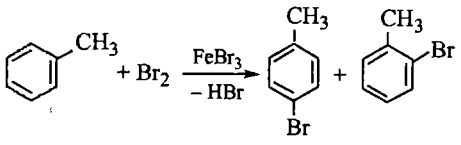
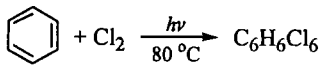
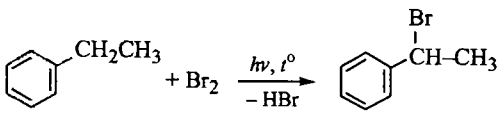
Природные источники галогенуглеводородов неизвестны, поэтому все эти соединения получают синтетически. Способы получения очень разнообразны и могут быть классифицированы по нескольким признакам:

Таблица 16-13

Способы получения галогенуглеводородов

Субстрат	Галогенирующий агент	Тип реакции	Примеры	Примечание
1	2	3	4	5
Алканы	Cl_2, Br_2	Радикальное замещение	$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{(\sim 20\%)}{CH_3Cl} + \underset{(\sim 50\%)}{CH_2Cl_2} + \underset{(\sim 25\%)}{CHCl_3} + \underset{(\sim 5\%)}{CCl_4} + HCl$	Газовая фаза
	Cl_2 ($SbCl_3$, Cu_2Cl_2)	Радикальное замещение	$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[(90-95\%)]{SbCl_3} CH_3Cl + HCl$	Газовая фаза
Алкены	Cl_2, Br_2, I_2	Радикальное присоединение	$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[25-30\ ^\circ C]{h\nu} CH_2Cl{-}CH_2Cl$	Газовая фаза
	Cl_2, Br_2, I_2	Электрофильное присоединение	$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[20-25\ ^\circ C]{} CH_2Br{-}CH_2Br$	$CHCl_3$, CCl_4, CS_2, CH_3COOH, эфир
	HCl, HBr, HI	Электрофильное присоединение	$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_3$	$CHCl_3$, CCl_4
	HBr, HCl	Радикальное присоединение	$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2\underset{Br}{CH_2}$	Перекиси, УФ-облучение, кислород
Алкены	Cl_2, Br_2	Радикальное замещение	$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[300\ ^\circ C]{-HCl} CH_2{=}CHCH_2Cl$	Газовая фаза
			$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[300\ ^\circ C]{-HCl} CH_2{=}CHCl$	Газовая фаза
			$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{-HBr} CH_2{=}CHCH_2Br$	Бромсукцинимид, CCl_4
Алкины	Br_2, Cl_2	Радикальное присоединение	$CH{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CHBr_2{-}CHBr_2$	Раствор продукта
	Cl_2, Br_2, I_2	Электрофильное присоединение	$CH{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow CHBr_2{-}CHBr_2$	CCl_4
			$CH{\equiv}CH + Cl_2 \xrightarrow{SbCl_3} CHCl_2{-}CHCl_2$	Раствор продукта
	HCl, HBr, HF, HI	Электрофильное присоединение	$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{соли Hg(II)}]{+HBr} CH_3\underset{Br}{C}{=}CH_2$	CCl_4, $CHCl_3$
	HBr, HCl	Радикальное присоединение	$CH_3{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow CH_3{-}\overset{Br}{\underset{|}{C}}{=}CH$	Перекиси, CCl_4
			$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[200\ ^\circ C]{\text{соли Hg(II)}} CH_2{=}CHCl$	Газовая фаза

Окончание таблицы 16-13

1	2	3	4	5
Арены	Cl_2, Br_2	Электрофильное замещение		Раствор
	Cl_2, Br_2	Радикальное присоединение		Раствор
	Cl_2, Br_2	Радикальное замещение		Раствор
Галогенуглеводороды	$HF(SbCl_5)$	Нуклеофильное замещение	$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbCl_5} CF_2Cl_2 + CF_3Cl + CFCl_3 + CF_4 + HCl$	Раствор
	SbF_3	Нуклеофильное замещение	$CHCl_3 + SbF_3 \xrightarrow{HF} CHFCl_2 + CHF_2Cl + SbCl_3$	Раствор
	KF	Нуклеофильное замещение	$C_6Cl_6 + KF \xrightarrow{500\ ^\circ C} C_6F_6 + KCl$	Автоклав
Галогенуглеводороды	AgF	Нуклеофильное замещение	$CH_3CH_2Cl + AgF \xrightarrow{500\ ^\circ C} CH_3CH_2F + AgCl$	ДМФА
Спирты	HBr, HCl, PCl_3, $SOCl_2$	Нуклеофильное замещение	$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$	Конц. HBr, сух. HCl
Альдегиды, кетоны	PCl_3, $SOCl_2$, PCl_5	Нуклеофильное присоединение-отщепление	$CH_3CCH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CH_3 + POCl_3$	Раствор
	Br_2, Cl_2, I_2	Через енол	$CH_3CCH_3 + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{H^{\oplus}, HO^{\ominus}} CH_3CCH_2Br$	Раствор; кислотный, основный катализ
Карбоновые кислоты (соли)	Br_2	Декарбоксилирование	$R-C(=O)-OAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} RBr + CO_2 + AgBr$	Реакция Хунсдикера

– по природе исходного субстрата,
– по природе галогенирующего агента,
– по реакции, используемой для синтеза.

Большинство способов получения галогенуглеводородов уже рассматривалось ранее, систематизация методов дана в табл. 16-13.

Среди разнообразных методов получения галогенуглеводородов важнейшими являются прямое галогенирование алканов, алкенов, аренов и присоединение галогенов, галогеноводородов к ненасыщенным углеводородам.

16.11. Экологическое послесловие

Экологические последствия производства галогенуглеводородов связаны в первую очередь с попаданием в атмосферу хлористого, фтористого, бромистого водородов, хлора, фтора, брома, а также со сточными водами. Химическая активность и токсичность этих продуктов губительны для человека и животных, вызывая различные заболевания (в том числе профессиональные). Вынос в верхние слои атмосферы приводит к появлению «кислотных дождей», вредных для растительного и животного мира. Галогены и галогенуглеводороды, как показано, являются причиной разрушения озонового слоя в атмосфере Земли. Профилактика и борьба с вредными последствиями производства галогенуглеводородов связаны прежде всего со строгим выполнением технологических режимов по улавливанию и утилизации газовых выбросов, очистке сточных вод от остатков органических веществ, неорганических солей.

Проблема сохранения озонового слоя атмосферы Земли, имеющая сегодня всемирное значение, привела к принятию Международной конвенции по запрещению производства и применения фторхлоралканов в качестве хладо- и аэрозольных агентов, так как они считаются одними из основных разрушителей озонового слоя, хотя имеются сомнения по этому поводу (В. А. Коптюг и др.). Согласно рекомендациям этой конвенции в настоящее время в качестве

пылительных агентов применяют, например, пропан-бу-овую смесь.

Массовое применение поливинилхлоридных изделий вит остро проблему их утилизации, так как при наибо- распространенном и простом способе утилизации — гании — образуются, как упоминалось ранее, чрезвы-но токсичные диоксины. Губительные последствия мас-абного воздействия диоксинов на человека, раститель-й, животный мир хорошо известны по массовому приме-нию дефолиантов, загрязненных диоксином, Соединен-ми Штатами Америки во вьетнамской войне. По этой ичине становится актуальной разработка методов безо-ного уничтожения изделий из ПВХ.

Не менее остра проблема массового применения хлор-анических ***пестицидов*** — используемых в сельском хо-стве химических средств воздействия на вредителей, тения. Пестициды этого класса, такие, как ДДТ, гекса-ран, альдрин и др., характеризуются высокой токсич-тью, малой избирательностью (то есть они ядовиты и человека), высокой стойкостью к разрушению. Широко естны примеры обнаружения ДДТ у грудных детей, по-пающего в организм через материнское молоко, у пинг-нов в Антарктиде и т. д. В настоящее время в большин-е стран мира, в том числе в России, применение хлорор-ических пестицидов запрещено или очень ограничено.

Таковы некоторые примеры экологических проблем учения и применения галогенуглеводородов.

дачи и упражнения

1. Приведите примеры всех изомеров для галогенуглеводорода со-ва $C_6H_{11}Cl$.

2. Каким образом могут быть получены следующие соединения по реакции:

а) CH_3OCH_3 б) $HC{\equiv}C{-}CH_2CH_3$ в) $CH_3CH_2O\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}}C_6H_5$

г) $CH_3OC(CH_3)_3$ е) $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ з)

д) $CH_3SCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$ ж) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$ и) $(CH_3)_4N^{\oplus}Cl^{\ominus}$

3. Каковы будут основные продукты реакции при взаимодействии 2-бром-3-метилпентана со следующими реагентами:

а) водный раствор NaOH;
б) спиртовый раствор NaOH;
в) амид натрия в жидком аммиаке;
г) вода?

4. Каковы будут продукты реакций?

а) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + {}^*BrK \xrightarrow{ДМФА}$

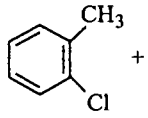
б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + CH_3OH \longrightarrow$

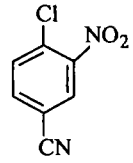
в) $CH_2Br-CH=CH-CH_2-CH_2Br + H_2O \longrightarrow$

г) $CH_2Br-CH=CH-CH_2-CH_2Br + NaOH$ (водн.) $\longrightarrow$

д) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 + NaOH$ (водно-спирт.) $\longrightarrow$

е) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 + HOH \longrightarrow$

ж)  $+ NH_2Na \xrightarrow{ж.\ NH_3}$

з)  $+ CH_3SNa \longrightarrow$

5. Почему хлорацетон ($CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Cl$) реагирует по S_N2 типу стрее, чем пропилхлорид, но со спиртовым раствором $AgNO_3$ (S_N1 кция) значительно медленнее?

6. Почему в реакции вторичного бутилиодида с меченым иодидом ия наблюдается рацемизация?

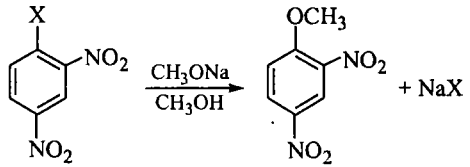
$$\underset{\text{(+)-}втор\text{-бутилиодид}}{CH_3-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CH_3} + KI^* \longrightarrow \underset{\text{(±)-}втор\text{-бутилиодид}}{CH_3-\underset{\displaystyle I^*}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CH_3}$$

7. Как отвергнуть альтернативный механизм $E2$ реакции

$$-CH_2Cl + HO^{\ominus} \underset{}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}} {}^{\ominus}CH_2-CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{\text{медленно}} CH_2=CH_2 + Cl^{\ominus}\ ?$$

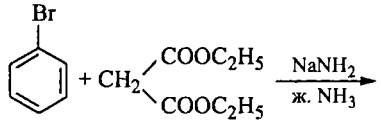
8. Реакция *трет*-бутилхлорида с водой сильно ускоряется NaOH. изменится соотношение продуктов реакций отщепления и нуклео-ьного замещения?

9. Почему природа уходящей группы мало влияет на скорость ре-ции нуклеофильного замещения 1-замещенных-2,4-динитробензолов?



10. 2,6-Диметилхлорбензол не реагирует с $NaNH_2$ в жидком ам-ке. Дайте объяснение.

11. Предложите механизм реакции бромбензола с диэтилмалоно-м эфиром в присутствии избытка $NaNH_2$ в жидком аммиаке.



12. Как осуществить следующие синтезы:

а) Метан $\longrightarrow$ Метилиодид;
б) Этан $\longrightarrow$ Диэтиловый эфир;
в) Толуол $\longrightarrow$ *м*-Толуидин;

г) Изобутан ⟶ Изовалеронитрил;
д) Бензол ⟶ Пикриновая кислота;
е) Изобутан ⟶ 2,5-Диметилгексен-2.

13. Осуществите следующие превращения:

а) $CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} A \xrightarrow[(спирт)]{KOH} Б \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow[(спирт)]{2KOH} Г \xrightarrow[ж.\ NH_3]{NaNH_2}$

$\longrightarrow Д \xrightarrow{CH_3CH_2Cl} Е \xrightarrow[Hg^{2+},\ H^{\oplus}]{H_2O} Ж \xrightarrow{Br_2} З \xrightarrow{C_2H_5OH} И$

б) $+ \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Cl} A \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} Б \xrightarrow[t^o]{Br_2} B \xrightarrow{HOH} Г \xrightarrow[300\ ^oC]{HOH} Д$

в) $+ \xrightarrow[300\ ^oC]{6Cl_2} A \xrightarrow[100\ ^oC]{} Б \xrightarrow[CCl_4]{Cl_2} B$

г) $CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[300\ ^oC]{Cl_2} A \xrightarrow{HOH} Б \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl}$

$\longrightarrow B \xrightarrow[перекиси]{HBr} Г \xrightarrow{NH_3} Д$

III. Спирты, фенолы

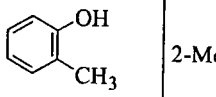
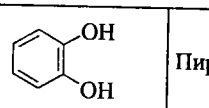
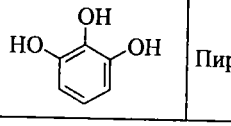
В углеводородах в результате замещения одного или нескольких атомов водорода на гидроксильную группу (–OH) образуются спирты или фенолы, классификация которых представлена в табл. 17-1.

Таблица 17-1

Классификация спиртов, фенолов

	$C_{sp^3}{-}OH$	
Класс, группа	Пример	Название
1	2	3
Моногидроксилсодержащие		
Первичные спирты	$CH_3{-}CH_2{-}OH$	Этанол, этиловый спирт
Вторичные спирты	$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$	Пропанол-2, изопропиловый спирт
Третичные спирты	$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$	2-Метилпропанол-2, *трет*-бутиловый спирт
Ди- и полигидроксилсодержащие		
Диолы, гликоли	$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2$	Этандиол-1,2, этиленгликоль
Триолы, трехатомные спирты	$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2$	Пропантриол-1,2,3, глицерин
Многоатомные спирты	$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2{-}(\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H)_4{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H_2$	Гексангексаол-1,2,3,4,5,6

Окончание таблицы 17-1

$\diagdown C_{sp^2}-OH$		
1	2	3
Моногидроксилсодержащие		
Енолы	$CH_3CH{=}CH{-}OH$	Пропен-1-ол-1
Фенолы		2-Метилфенол, *о*-крезол
Ди- и полигидроксилсодержащие		
Двухатомные фенолы		Пирокатехин
Трехатомные фенолы		Пирогаллол

17.1. Физические свойства спиртов и фенолов

Наличие гидроксильной группы оказывает существенное влияние на физические свойства спиртов. Образование водородных связей с участием группы –ОН в результате ориентационного взаимодействия делает молекулярные кристаллы спиртов и фенолов более прочными, что приводит к повышению температур плавления и кипения по сравнению с углеводородами и галогенуглеводородами с близкой молекулярной массой. Чем меньше углеводородный радикал, больше гидроксильных групп, тем значительней такое повышение. Все эти закономерности прослеживаются в табл.17-2.

Возможность образования водородных связей между молекулами спиртов и воды способствует растворению спиртов в воде, причем чем больше гидроксильных групп и короче углеводородный радикал (гидрофобная часть),

Таблица 17-2

Физические свойства спиртов, фенолов, углеводородов

Формула	Название	Молекулярная масса	Температура, °С		Растворимость в воде при 20 °С
			плавления	кипения	
1	2	3	4	5	6
CH_3OH	Метанол, метиловый спирт	32	–98	65	Неограниченно
CH_3CH_3	Этан	30	–172	–88	4,7 мл/100 мл*
CH_3CH_2OH	Этанол, этиловый спирт	46	–117,3	78,5	Неограниченно
$CH_3CH_2CH_3$	Пропан	44	–189,9	–42,2	6,5 мл/100 мл*
$CH_3CH_2CH_2OH$	Пропанол-1, пропиловый спирт	60	–127	97	Неограниченно
$CH_3CH(OH)CH_3$	Пропанол-2, изопропиловый спирт	60	–88,5	82	Неограниченно
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Бутан	58	–135	–0,6	15 мл/100 мл*
CH_3CH_2Cl	Этилхлорид	54,5	–140,8	18,4	0,447 г/100 г
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Бутанол-1, бутиловый спирт	74	–89,6	117,9	9 г/100 г
$(CH_3)_3COH$	2-Метилпропанол-2, *трет*-бутиловый спирт	74	25,5	82,8	Хорошо
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Пентан	72	–129,7	36	0,034 г/100 г
$CH_3CH_2CH_2Cl$	Пропилхлорид	78,5	–122,8	47	0,232 г/100 г

Окончание таблицы 17-2

1	2	3	4	5	6
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	Октанол-1, октиловый спирт	130	–16,7	195	0,059 г/ 100 г
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Нонан	128	–53,5	150,8	Нераст-ворим
$HOCH_2CH_2OH$	Этиленгликоль	62	–13,2	197,2	Неограниченно
$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	Глицерин	92	17,9	290 (разл.)	Неограниченно
C_6H_5OH	Фенол	94	43	181,2	8,2 г/100 г
$C_6H_5CH_3$	Толуол	92	–95	110,6	0,047 г/ 100 г
$C_6H_4(OH)_2$	Гидрохинон	110	170,5	286,2	5,9 г/100 г

* При 17 °С.

тем растворимость выше. Высшие спирты по растворимости в воде подобны обычным углеводородам.

Полярность С–О и О–Н связей в спиртах и фенолах подтверждается наличием у них дипольного момента (табл. 17-3).

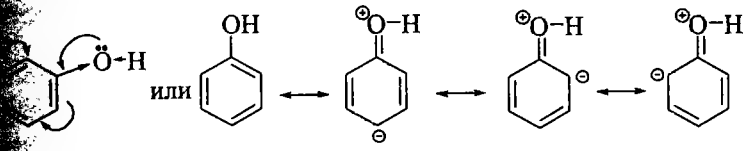
Сопряжение, однако, играет определяющую роль в уменьшении энергии связи О–Н в фенолах по сравнению со спиртами, так как в реакции $RO–H \rightleftharpoons RO^{\bullet} + H^{\bullet}$ образующийся фенокси-радикал стабилизирован сопряжением (см. стр. 518), что делает его образование энергетически более предпочтительным по сравнению с алкокси-радикалом.

Уменьшение длины связи С–О фенолов (1,36 Å) по сравнению со спиртами (1,43 Å), связанное с разностью ковалентных радиусов C_{sp^2} и C_{sp^3}, приводит к упрочнению этой связи в фенолах (табл. 17-3). Частично это может быть связано и с сопряжением –ОН группы с бензольным кольцом.

Таблица 17-3

Дипольные моменты и энергии разрыва связей спиртов и фенолов

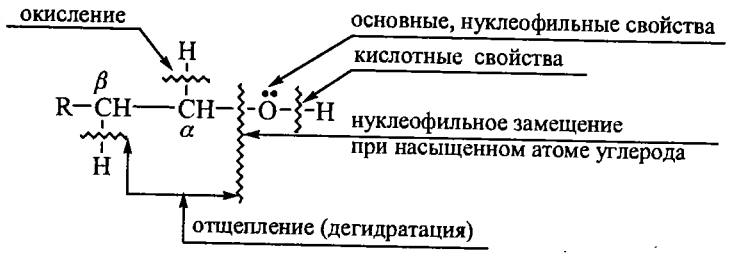
Формула	Название	Дипольный момент, Д	Связь	Энергия разрыва связи, кДж/моль
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Бутанол	1,63	R–OH (первичный спирт)	381
$CH_3CH_2CH_2Cl$	1-Хлор-пропан	2,10	R–OH (вторичный спирт)	381
$CH_3CH_2CH_2C(=O)H$	Бутаналь	2,72	R–OH (третичный спирт)	381
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Диэтило-вый эфир	1,18	R–OH (фенол)	456,4
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Пентан	0	RO–H (спирт)	427
C_6H_5OH	Фенол	1,55	RO–H (фенол)	351,7
C_6H_5Cl	Хлорбензол	1,73		



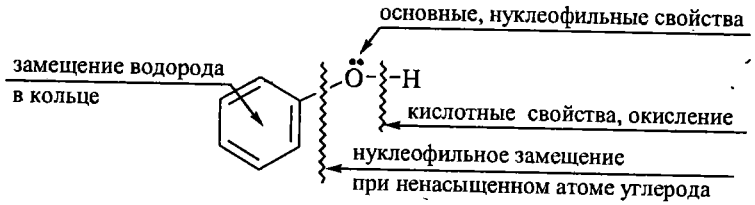
17.2. Химические свойства спиртов и фенолов

Для спиртов характерно многообразие химических свойств, обусловленное наличием гидроксильной группы и C_α–H, C_β–H связей в углеводородном радикале.

Условно химические свойства спиртов можно представить схемой:



Для фенолов подобная схема примет вид:



17.2.1. Спирты и фенолы как кислоты

Определение относительной силы кислот, столь необходимое для объяснения кислотно-основных взаимодействий, представляет собой непростую задачу, так как результат количественных измерений зависит от среды, в которой они осуществляются. Изменение среды приводит не только к изменениям констант кислотности, но и к изменению ряда относительной кислотности для конкретной серии кислот. Например, ряды кислотности спиртов в разных средах различны:

в H_2O: $CH_3OH > H_2O \sim C_2H_5OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3COH$;

в ДМСО: $CH_3OH > C_2H_5OH > (CH_3)_2CHOH > H_2O > (CH_3)_3COH$;

в газе: $(CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHOH > C_2H_5OH > CH_3OH > H_2O$.

Подобрать единый растворитель для всей серии исследуемых кислот обычно не удается из-за проблем с растворимостью, выравнивающего эффекта растворителя. Чаще всего используют значения констант кислотности в воде. Константы кислотности слабых кислот ($K_a < 10^{-20}$), которые невозможно измерить в воде, определяют в других растворителях относительно друг друга, измеряя константы равновесия типа

$$HA_1 + A_2^{\ominus}K^{\oplus} \rightleftharpoons A_1^{\ominus}K^{\oplus} + HA_2$$

Полученные таким образом значения констант кислотности имеют ориентировочный характер, но тем не менее они весьма полезны для понимания кислотно-основных взаимодействий.

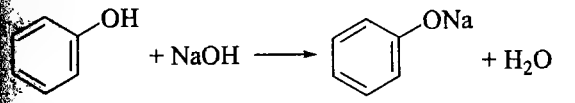
Сравним приближенные значения констант диссоциации $K_a^{H_2O}$ для различных кислот:

CH_3COOH	H_2CO_3	C_6H_5OH	H_2O	C_2H_5OH	$HC{\equiv}CH$	NH_3
$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$	10^{-10}	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	10^{-22}	10^{-35}

Спирты являются более слабыми кислотами, чем фенолы, но более сильными, чем ацетилен и аммиак, а фенолы как кислоты сильнее воды, но слабее угольной кислоты.

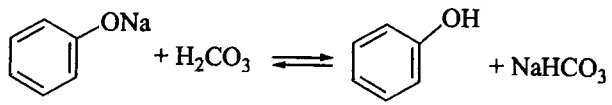
Так, спирты и фенолы ведут себя по-разному при взаимодействии с водными щелочами:

$$\underset{\text{кислота}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{основание}}{NaOH} \rightleftharpoons \underset{\text{основание}}{C_2H_5ONa} + \underset{\text{кислота}}{H_2O} \qquad K_a^{H_2O} \approx K_a^{C_2H_5OH}$$



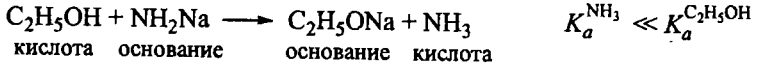
кислота основание основание кислота $\qquad K_a^{\text{фенол}} > K_a^{H_2O}$

Тем не менее фенол является настолько слабой кислотой, что фенолят натрия нейтрализуется даже такой слабой кислотой, как угольная:

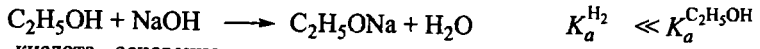


основание кислота кислота основание

Спирты с сильными основаниями, такими, как NH_2Na, C_2H_5MgBr, C_2H_5Li, NaH, щелочные, щелочно-земельные металлы, реагируют как кислоты, при этом образуются более слабые кислоты.

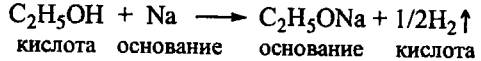


кислота основание основание кислота $K_a^{NH_3} \ll K_a^{C_2H_5OH}$



кислота основание основание кислота $K_a^{H_2} \ll K_a^{C_2H_5OH}$

кислота основание основание кислота $K_a^{C_2H_6} \ll K_a^{C_2H_5OH}$



кислота основание основание кислота

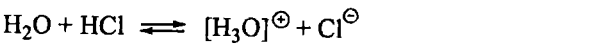
Анионы спиртов называют ***алкоголятами***, например:

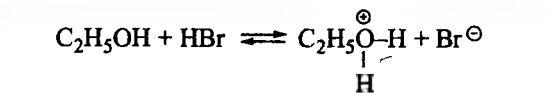
$CH_3O^{\ominus}$	$C_2H_5O^{\ominus}$	*трет*-$C_4H_9O^{\ominus}$	$C_6H_5O^{\ominus}$
метилат	этилат	*трет*-бутилат	фенолят

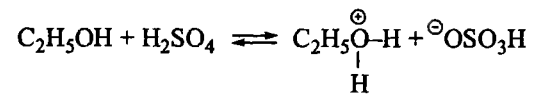
17.2.2. Спирты и фенолы как основания и нуклеофильные реагенты

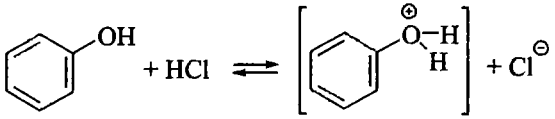
Спирты и фенолы как основания и нуклеофильные реагенты реагируют с различными кислотами и электрофильными субстратами.

H-Кислоты. По аналогии с водой спирты и фенолы, как основания, в присутствии сильных H-кислот образуют ониевые соли:

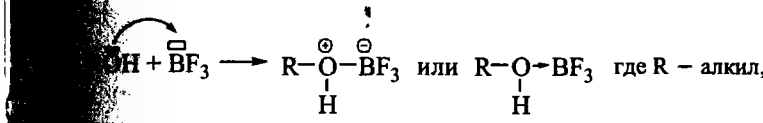






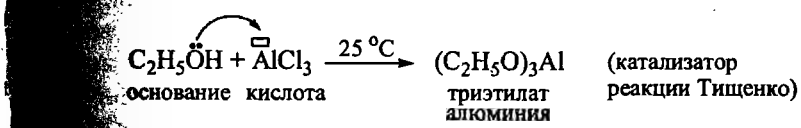


Кислоты Льюиса. Спирты и фенолы с кислотами Льюиса образуют комплексы:



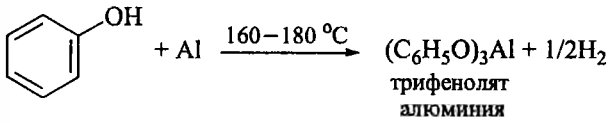
где R – алкил, фенил

С сильными кислотами Льюиса — алкоголяты и фенолят, которые находят применение в органическом синтезе:



основание кислота триэтилат алюминия (катализатор реакции Тищенко)

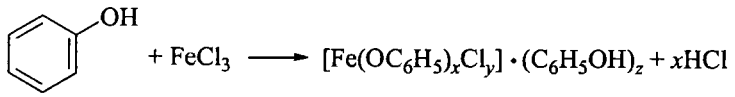
Трифенолят алюминия удобнее получать, используя металлический алюминий (при высоких температурах):



трифенолят алюминия

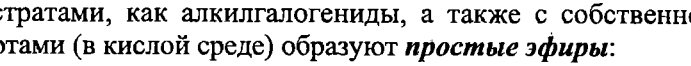
Характерной реакцией для всех фенолов (и енолов) является взаимодействие с хлорным железом $FeCl_3$. Образующиеся при этом сложные продукты замещения водорода гидроксильной группы, зачастую неустановленной структуры, содержащие в составе комплекса в качестве лигандов исходные фенолы (и енолы), имеют характерные цвета.

Это часто используется в аналитических целях. Например, фенол с $FeCl_3$ дает фиолетовое окрашивание:

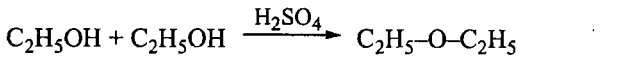


резорцин — фиолетовое, пирокатехин — изумрудно-зеленое, пирогаллол — красное.

Алкилгалогениды, спирты. Спирты как нуклеофильные реагенты при взаимодействии с такими электрофильными субстратами, как алкилгалогениды, а также с собственно спиртами (в кислой среде) образуют ***простые эфиры***:

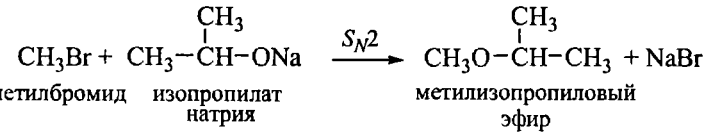


трет-бутилэтиловый эфир



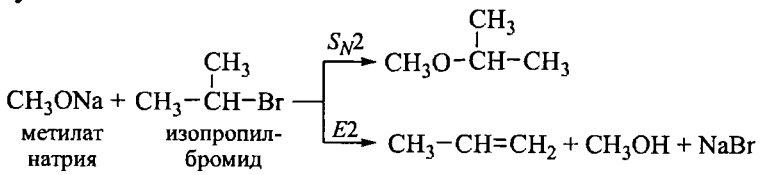
диэтиловый эфир

Образование простых эфиров идет значительно быстрее при взаимодействии алкоголятов с алкилгалогенидами (синтез Вильямсона), чем при реакции последних со спиртами. Однако при этом возникает осложнение, связанное с возможным одновременным протеканием реакции отщепления *E*2 типа.



метилбромид — изопропилат натрия — метилизопропиловый эфир

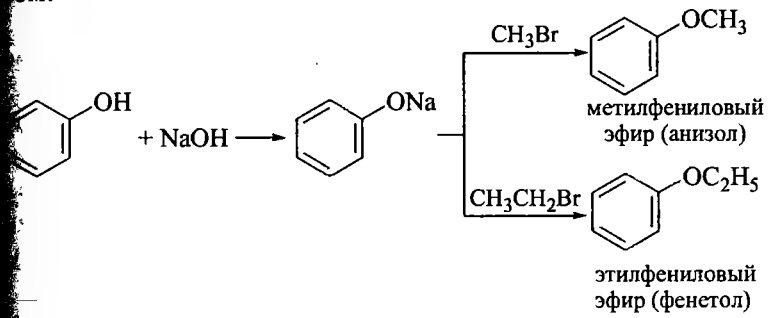
При другой комбинации реагентов образуется смесь продуктов:



метилат натрия — изопропилбромид

Соотношение образующихся продуктов зависит от структуры алкоголят-иона, алкилгалогенида, температуры (см. главу XVI).

Простые эфиры фенолов получают аналогичным образом:

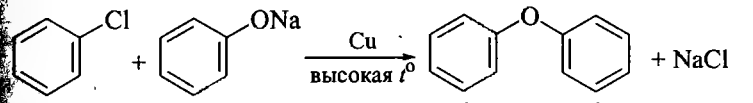


метилфениловый эфир (анизол)

этилфениловый эфир (фенетол)

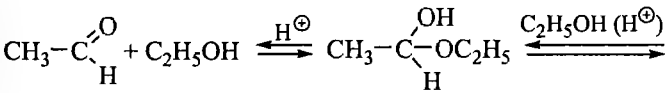
Обратная комбинация, то есть взаимодействие алкоголятов с арилгалогенидов, требует применения несравнимо более жестких условий (глава XVI).

Чисто ароматические простые эфиры получают по Ульману — действием фенолятов на арилгалогениды в присутствии порошкообразной меди:

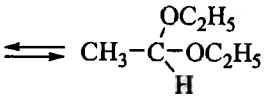


дифениловый эфир

Альдегиды и кетоны. Электрофильными субстратами в реакциях со спиртами могут выступать альдегиды и кетоны, образуя с ними неустойчивые полуацетали и устойчивые ацетали в условиях основного или кислотного катализа.



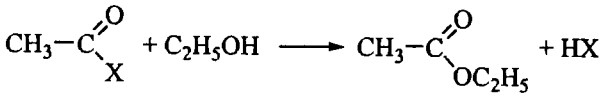
1-этокси-1-гидроксиэтан, полуацеталь этилового спирта и уксусного альдегида



1,1-диэтоксиэтан,
ацеталь этилового спирта
и уксусного альдегида

Получение и свойства ацеталей и полуацеталей более подробно рассмотрены в главе XIX.

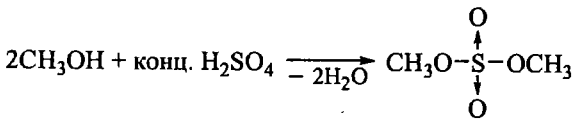
Карбоновые кислоты и их производные. Одной из важнейших реакций спиртов и фенолов, позволяющей получать сложные эфиры, среди которых немало ценных в практическом плане, является их реакция с карбоновыми кислотами и производными карбоновых кислот (галогенангидридами, ангидридами, сложными эфирами).



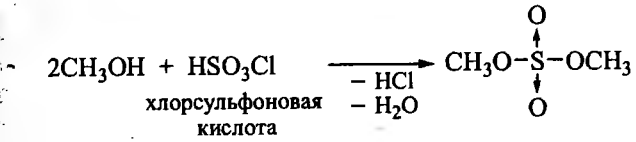
где: X = OH — карбоновая кислота (кислотный катализ);
X = Hal — галогенангидрид;
X = OCR (O) — ангидрид;
X = OR — сложный эфир (кислотный, основный катализ).

Детальное рассмотрение реакций образования сложных эфиров дано в главе XX.

Минеральные кислоты и их галогенангидриды. Эфиры образуются также при взаимодействии спиртов и фенолов с минеральными кислотами и их галогенангидридами. Известный алкилирующий реагент, диметилсульфат, получают реакцией CH_3OH с концентрированной H_2SO_4 или HSO_3Cl:



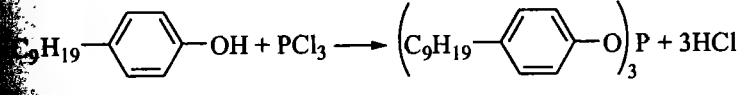
диметилсульфат



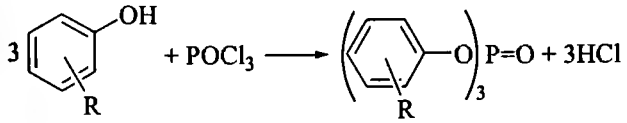
хлорсульфоновая кислота

…таток минеральной кислоты в полученном эфире явля…я значительно лучшей уходящей группой, чем группа …Н. По этой причине алкилсульфаты используют как ак…ные алкилирующие средства.

Большое практическое значение имеют триэфиры фос…рных кислот (фосфиты, фосфаты) на основе замещенных …нолов, являющиеся эффективными термостабилизатора…полимерных материалов, например:

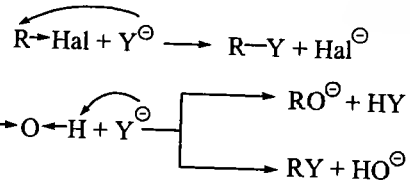


три(*n*-нонилфенил)фосфит
(полигард, фосфит НФ)

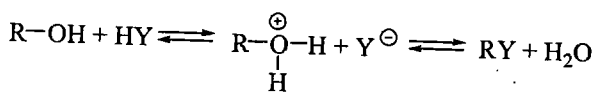


…2.3. Реакции нуклеофильного замещения в спиртах и фенолах

Для спиртов и фенолов возможны реакции нуклео…льного замещения гидроксильной группы по аналогии …мещением галогена в алкил-, арилгалогенидах, однако …идут значительно труднее. Во-первых, гидроксильная …па (–OH) является одной из самых плохих уходящих …п, поэтому для ее замещения априори необходим еще …е сильный нуклеофил, чем $^{\ominus}OH$. Во-вторых, присутст… в спиртах и фенолах –OH группы приводит к конку…ной реакции отщепления от нее протона, которая идет …легче, чем выше основность реагента.



Поэтому для осуществления нуклеофильного замещения в спиртах, напротив, необходим нуклеофил, являющийся слабым основанием. Такое противоречие разрешается превращением группы –OH в хорошую уходящую группу $-\overset{\oplus}{O}H_2$, которое возможно при действии кислот.



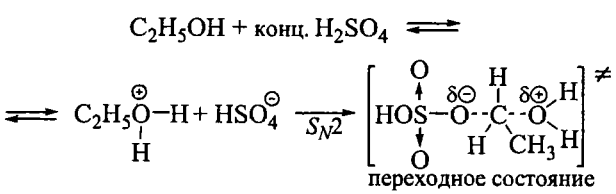
В качестве кислот можно использовать, например, 98%-ную H_2SO_4, 50%-ную HBr, 50%-ную HI, сухие HCl, HBr, конц. HCl + $ZnCl_2$. В случае хлористого водорода требуется участие катализатора — хлористого цинка, который усиливает H-кислотность первого, причем в результате образуется более сильная кислота, чем HCl.

Таким образом, нуклеофилами при этом выступают кислотные остатки, анионы $HSO_4^{\ominus}$, $Hal^{\ominus}$.

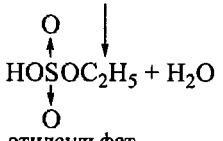
В любом случае — чем сильнее нуклеофил, тем лучше! По этой, в частности, причине ряд активности HHal в реакции со спиртами таков: HCl < HBr < HI. В этом ряду возрастают как кислотность (что увеличивает степень протонирования), так и нуклеофильность аниона. Кстати, это пример того, что в конкретной среде основность и нуклеофильность в общем случае изменяются не симбатно.

В зависимости от структуры спирта реакции идут по механизмам S_N2 или S_N1, закономерности протекания которых подробно рассмотрены в главе XVI.

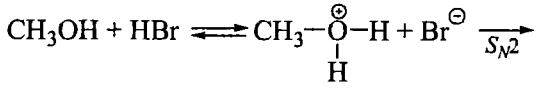
Первичные спирты реагируют по S_N2 механизму:

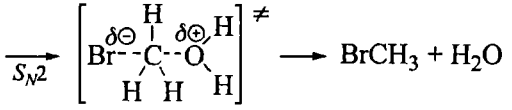


переходное состояние



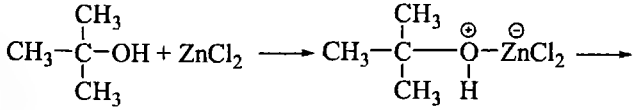
этилсульфат

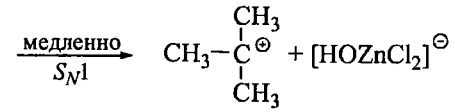


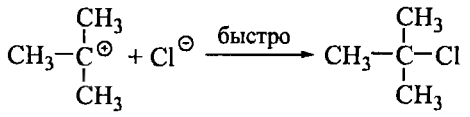


переходное состояние

етичные спирты — по S_N1 механизму:

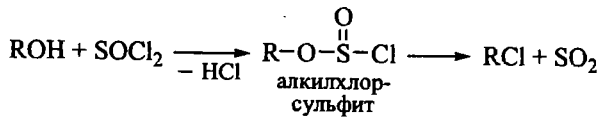






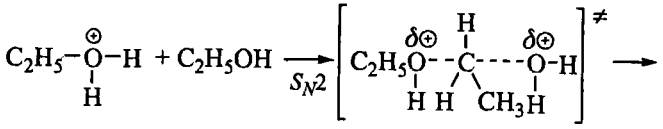
В приведенной схеме представлен вариант, когда $ZnCl_2$ жет реагировать с кислородом –OH группы спиртов непосредственно по донорно-акцепторному типу, делая плохо уходящую группу (–OH) хорошей ($-\overset{\oplus}{O}(H)-\overset{\ominus}{Z}nCl_2$).

По сравнению с галогеноводородами более удобными реагентами для получения галогенуглеводородов из спиртов являются галогенангидриды минеральных кислот, например, $SOCl_2$, PCl_3, PCl_5, $COCl_2$:

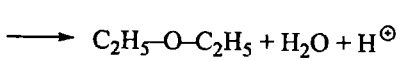


алкилхлорсульфит

В качестве нуклеофильных реагентов в реакциях нуклеофильного замещения спиртов могут выступать и спирты, причем вторая молекула спирта выполняет функцию электрофильного субстрата, из которого вытесняется уходящая группа (–OH), превращаемая в хорошую уходящую группу ($-\overset{\oplus}{O}(H)-$) добавлением кислотного катализатора. В результате, как указывалось выше, простые эфиры образуются из первичных спиртов по S_N2 механизму:

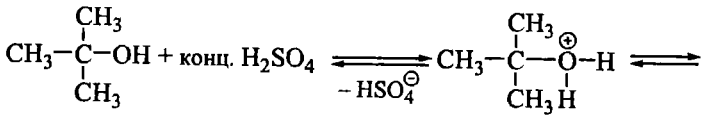


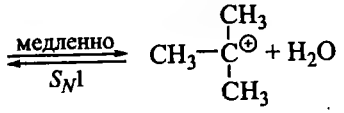
переходное состояние

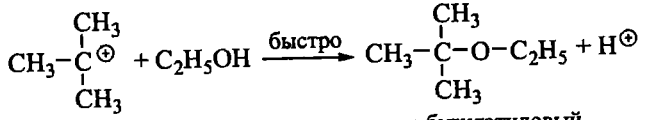


диэтиловый эфир

из третичных спиртов — по S_N1 механизму:

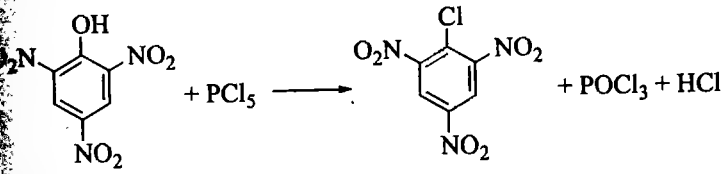






трет-бутилэтиловый эфир

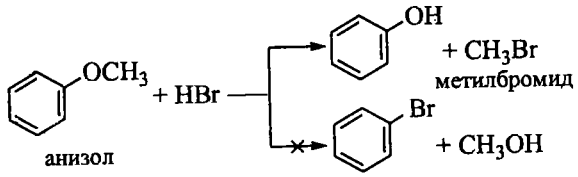
Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в фенолах еще более затруднено по сравнению с замещением галогенов в арилгалогенидах. Причины те же, что и в случае спиртов: плохая уходящая группа и конкурентная реакция с водородом гидроксильной группы. Гладко осуществить нуклеофильное замещение удается только при наличии электроноакцепторных заместителей в *орто-* и *пара*-положениях, например, в пикриновой кислоте:



пикриновая кислота

пикрилхлорид

Затрудненность нуклеофильного замещения при C_{sp^2} фенолов по сравнению с C_{sp^3} хорошо иллюстрируется расщеплением анизола, который при действии HBr дает только фенол и метилбромид:



анизол

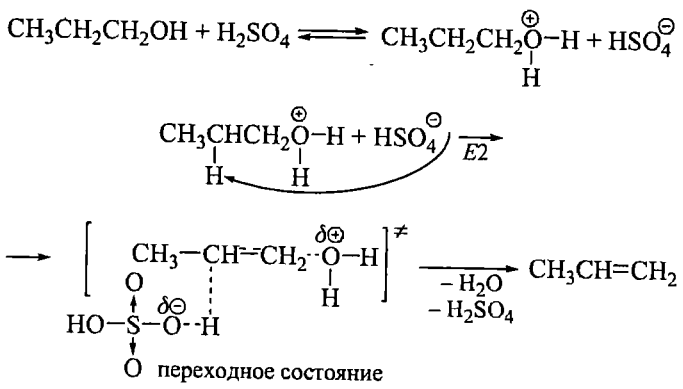
метилбромид

17.2.4. Реакции дегидратации спиртов

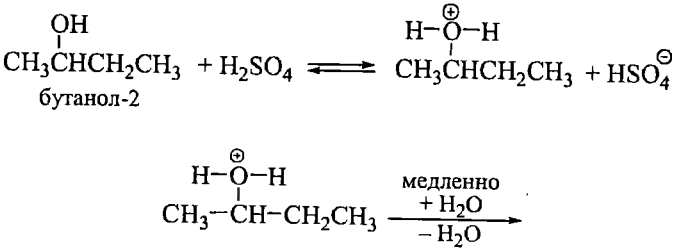
Спирты вступают в реакции отщепления (дегидратации) с образованием алкенов в результате *E*1 и *E*2 реакций. Закономерности и механизмы последних подробно рассматривались в главе XVI на примере алкилгалогенидов. Отметим только, что хорошая уходящая группа $H_2O^{\oplus}$, как сказано выше, образуется в кислой среде. Поэтому всегда необходимо принимать во внимание, что ***в кислой среде спирты проявляют тенденцию к отщеплению воды с образованием двойной связи***.

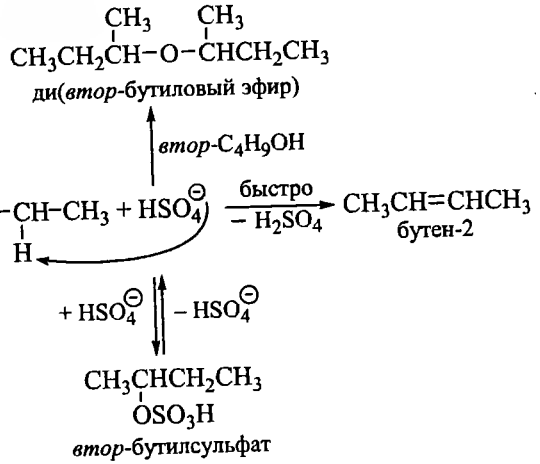
Влияние структуры алкильного радикала на механизм реакций *E*2 и *E*1 аналогично тому, что рассматривалось ранее для алкилгалогенидов.

Первичные спирты отщепляют воду по *E*2 механизму:



третичные и вторичные — по *E*1 механизму:





чно отщепление воды у спиртов идет по правилу Зай-, то есть β-водород отщепляется от наименее гидроге-рованного атома углерода.

Преимущественное образование какого-либо из воз-ных продуктов взаимодействия спирта с серной кисло- — простого эфира, алкена, алкилсульфата — зависит оотношения реагентов, условий реакции. В мягких ус-ях при избытке концентрированной кислоты образу- алкилсульфат, при умеренных температурах и избытке та — простые эфиры, при высоких температурах — ны.

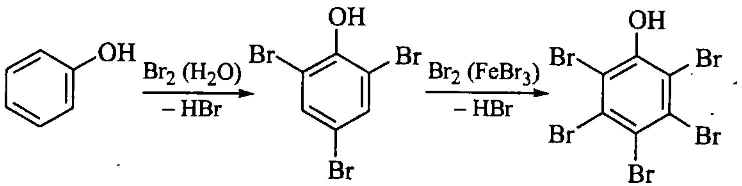
.5. Реакции электрофильного замещения в фенолах

Существенное различие в свойствах между спиртами и олами как основаниями (нуклеофилами) заключается м, что спирты являются только *n*-основаниями (нуклео-ами) (за счет атома кислорода с *n*-электронами — сво-ная пара электронов), а фенолы сочетают свойства *n*- -оснований (нуклеофилов) (за счет атома кислорода и ктронов π-МО). Поэтому взаимодействие фенолов с кис-ами (электрофилами) является постоянной конкуренци-

ей этих двух типов реакционной способности. При этом реализуется общая тенденция к переходу продуктов, обусловленных *n*-нуклеофильностью (преимущественно в щелочной среде) в продукты, отвечающие π-нуклеофильности (в кислой среде), то есть продукты реакций электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре. Последние у фенолов идут значительно легче, чем в случае бензола. Как отмечалось ранее (глава XV), гидроксильная группа фенолов выступает в качестве *орто*-, *пара*-активирующего ориентанта.

Сравним течение типичных реакций электрофильного замещения фенолов и бензола.

Галогенирование. Фенол быстро реагирует с бромом в водном растворе, давая смесь моно-, ди-, трибромфенолов и в конечном итоге — 2,4,6-трибромфенол.

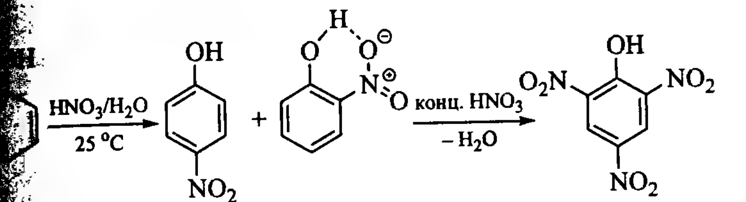


2,4,6-трибромфенол пентабромфенол

Последние два атома водорода замещаются уже только в присутствии кислот Льюиса ($AlCl_3$, $FeCl_3$ и др.). Пентабромфенол используют в качестве антипирена.

Еще легче идет хлорирование фенола. В отличие от этого бензол вступает в реакции электрофильного замещения с Cl_2 и Br_2 только в присутствии катализатора (кислоты Льюиса) и безводных средах.

Нитрование. Фенол при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре образует смесь *о*- и *н*-нитрофенолов, которая легко разделяется перегонкой с паром вследствие более высокой летучести *орто*-изомера, образующего внутримолекулярную водородную связь:

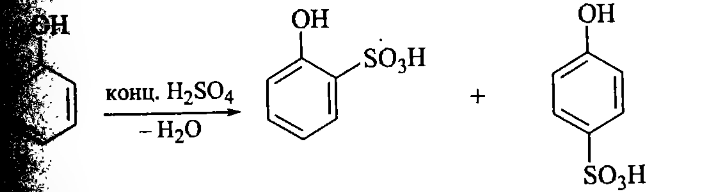


п-нитрофенол (13%) *о*-нитрофенол (40%) 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)

...ьнейшим нитрованием смеси действием конц. HNO_3 ...но получить пикриновую кислоту, о которой шла речь ...едыдущей главе. Прямое нитрование фенола с помо...о конц. HNO_3 осложняется его окислением.

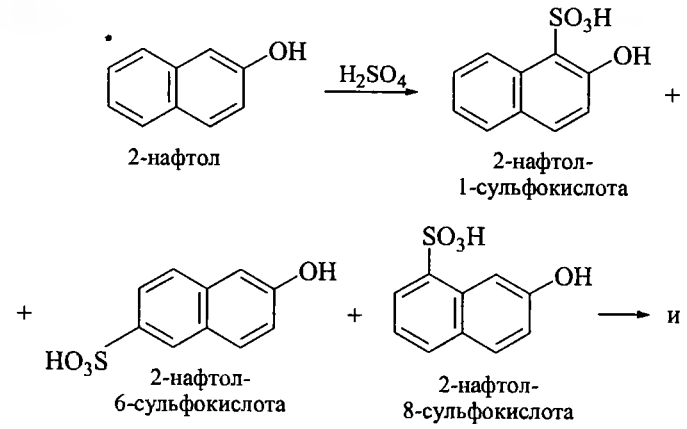
Нитрование бензола для сравнения возможно только ...ц. HNO_3 или смесью конц. HNO_3 и конц. H_2SO_4.

Сульфирование. Фенол легко сульфируется конц. ...O_4. Направление реакции зависит от температуры: при ... °С образуется преимущественно *орто*-изомер, а при ... °С — в основном *пара*-изомер (термодинамически более стабильный). В последнем случае имеет место реакция ...рмодинамическим контролем.



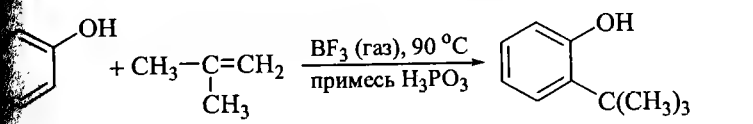
о-фенолсульфокислота (90%, –80 °С) (10%, 100 °С) *п*-фенолсульфокислота (10%, –80 °С) (90%, 100 °С)

Большое практическое значение в синтезе азокрасите... имеют нафтолсульфокислоты, получаемые сульфиро...ием нафтолов, в первую очередь 2-нафтола. Сложные ...цессы полисульфирования, десульфирования приводят ...е к образованию 2-нафтол(-6,8-, -3,6-, -3,8-, -3,7-)ди... 3,6,8-трисульфокислот.

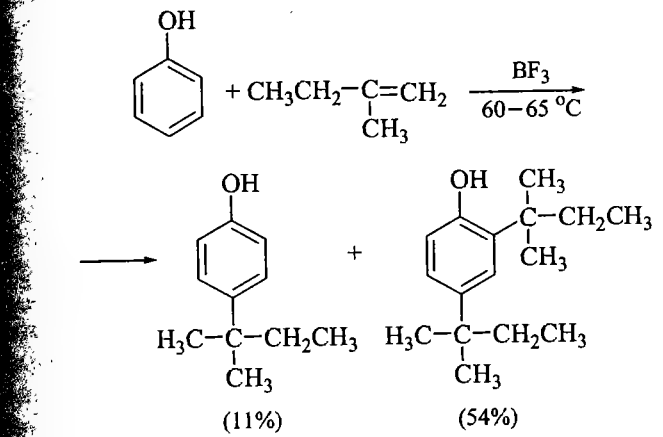


Алкилирование. Реакции алкилирования фенолов имеют большое прикладное значение, так как различные алкилфенолы являются исходным сырьем для получения разнообразных практически значимых продуктов. Для алкилирования фенолов используются как традиционные методы, так и специфические, характерные только для фенолов.

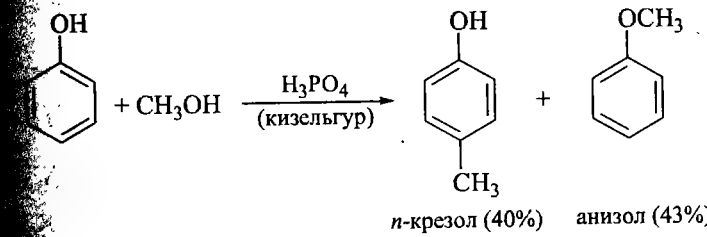
Алкилирование алкилгалогенидами, алкенами, спиртами с применением в качестве катализаторов кислот (таких, например, как H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, полифосфорная кислота, HHal, BF_3, $AlCl_3$ и другие кислоты Льюиса), ионообменных смол типа КУ-1, КУ-2 (сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола), алюмосиликатов, оксидов Al, Mg, B и др., цеолитов дает обычно смесь *орто*- и *пара*-алкилфенолов, в которой при длительном воздействии высоких температур происходят процессы изомеризации, перемещения в бензольном ядре алкильных групп, дезалкилирования, диспропорционирования. Содержание и структура ди-, триалкилзамещенных фенолов зависят от условий, соотношения фенол – алкилирующий агент, природы алкилирующего агента, катализатора. Подбором условий можно направить реакцию в необходимом направлении. Вот некоторые примеры.



о-(*трет*-бутил)фенол (99%)



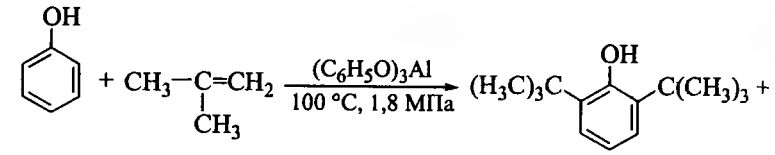
(11%) (54%)



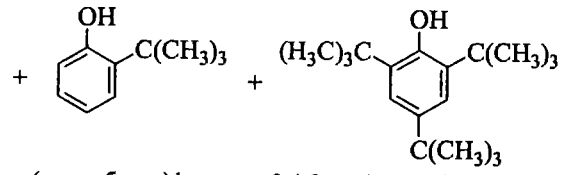
п-крезол (40%) анизол (43%)

Промежуточное образование О-алкилпроизводных до-но во многих случаях, но при высоких температурах ловиях кислотного катализа обычно идет их изомери-я в С-алкилпроизводные.

В промышленности *орто*-алкилирование фенола обыч-осуществляют в присутствии фенолята алюминия. Этот ализатор первыми предложили в 1956 году Конка, На-итано и Экке. 2,6-Ди(*трет*-бутил)фенол далее исполь-от для синтеза антиоксидантов, термостабилизаторов по-ерных материалов и т. д., например:

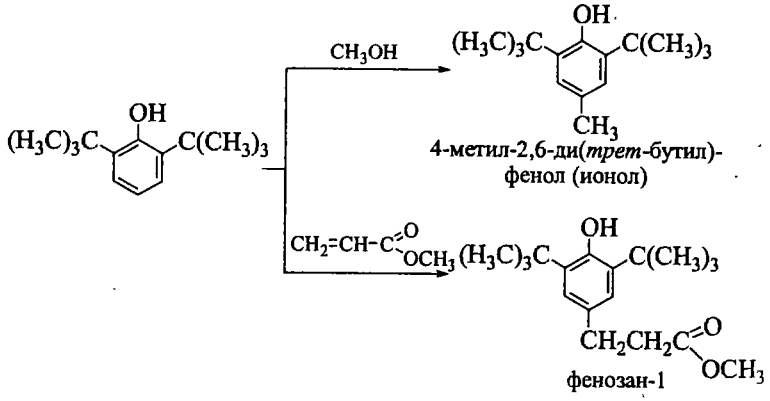


2,6-ди(*трет*-бутил)фенол
(75%)

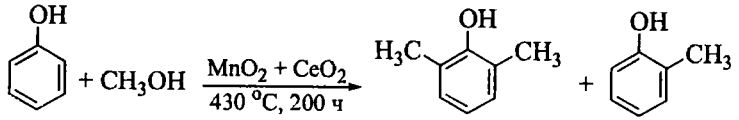


о-(*трет*-бутил)фенол
(9%)

2,4,6-три(*трет*-бутил)фенол
(9%)



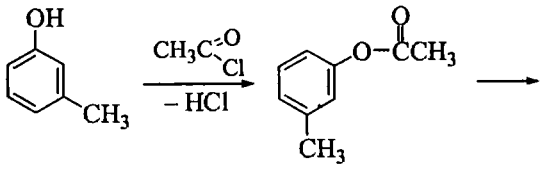
2,6-Ксиленол, необходимый для синтеза ценного полимера — полифениленоксида, получают газофазным метилированием фенола метанолом над оксидами металлов, например:

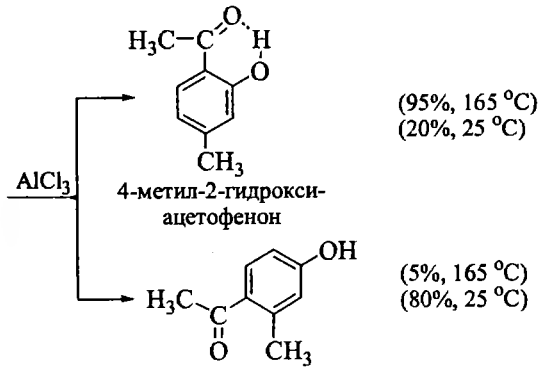


2,6-диметилфенол,
2,6-ксиленол (83%)

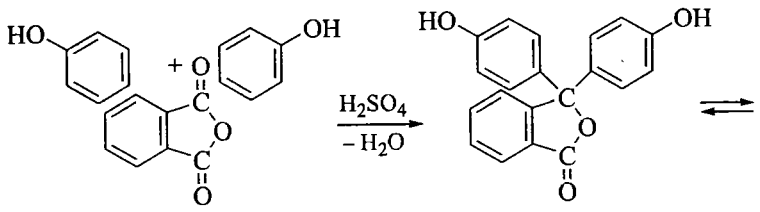
о-крезол
(16%)

Ацилирование. Реакция ацилирования фенолов является хорошим примером конкуренции *n*- и π-нуклеофильности фенолов, о которой говорилось выше. Фенолы при взаимодействии с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот образуют О- или С-ацилпроизводные. Тип и соотношение продуктов зависят от условий реакции. Если в отсутствие кислот Льюиса фенолы (а лучше феноляты) образуют в основном сложные эфиры (О-ацилпроизводные), то в присутствии кислот Льюиса — продукты реакций электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре (С-ацилпроизводные). Сложные эфиры фенолов в присутствии кислот Льюиса, например, хлористого алюминия, превращаются в *орто*- или *пара*-ацилфенолы (**перегруппировка Фриса**, 1908 г.). Соотношение образующихся изомеров зависит от температуры реакции, строения сложных эфиров. В отсутствие нагревания образуются в основном *пара*-изомеры, при высоких температурах — *орто*-изомеры, стабилизированные внутримолекулярной водородной связью. С-Ацилфенолы получают обычно через промежуточные О-ацилпроизводные.

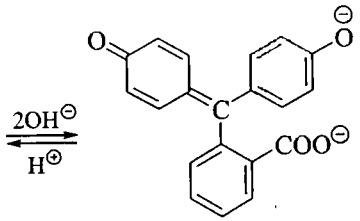




Интересна реакция конденсации фенола с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты, в результате которой образуется известный кислотно-основный индикатор фенолфталеин:



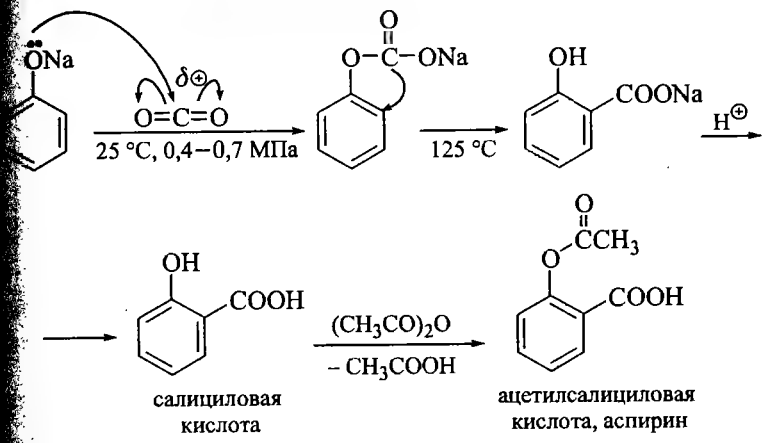
фенолфталеин



Образующийся дианион в щелочной среде (pH > 9) окрашен в красный цвет (розовый в разбавленном растворе), в кислой среде фенолфталеин бесцветен.

Реакции со слабыми электрофилами. Специфические химические свойства фенолов, отличающие их от бензола, связаны с реакциями со слабыми электрофилами. Вот некоторые из них, имеющие важное практическое значение.

Реакция с диоксидом углерода (реакция Кольбе). Взаимодействие фенолята натрия с диоксидом углерода идет через промежуточное образование сложного эфира с последующей миграцией карбоксильной группы от кислорода в *орто*-положение ароматического ядра по аналогии с перегруппировкой Фриса. Эта реакция лежит в основе промышленного способа получения салициловой кислоты — полупродукта при синтезе аспирина.

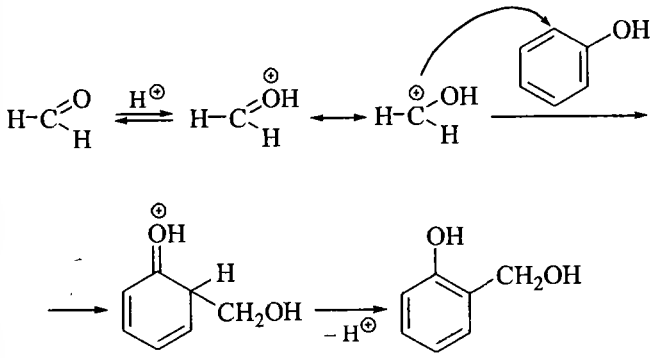


салициловая кислота

ацетилсалициловая кислота, аспирин

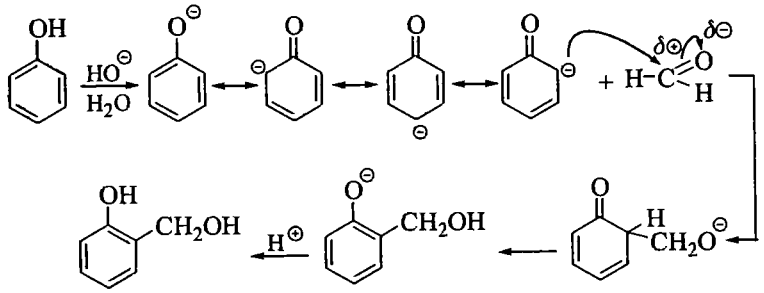
Конденсация с альдегидами и кетонами. Известно хлорметилирование ароматических соединений с помощью формальдегида и хлористого водорода в присутствии $ZnCl_2$ (реакция Блана), но реакции конденсации фенолов с альдегидами и кетонами значительно разнообразнее и протекают легче по сравнению с бензолом. Конденсация фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде лежит в основе получения фенолформальдегидных смол.

Кислотный катализ:

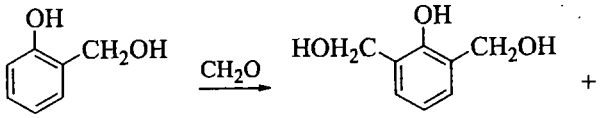


о-(гидроксиметил)фенол

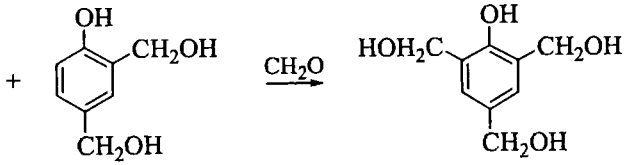
Основный катализ:



При избытке формальдегида далее образуются ди-, три(гидроксиметил)фенолы.

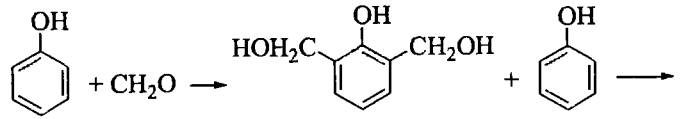


2,6-ди(гидроксиметил)фенол



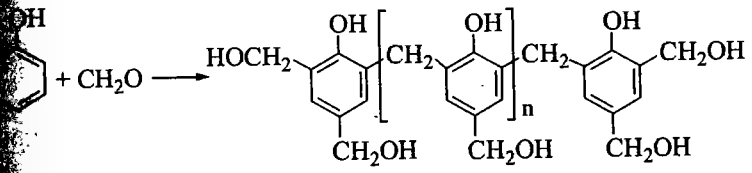
2,4-ди(гидроксиметил)фенол 2,4,6-три(гидроксиметил)фенол

Если процесс поликонденсации проводить при ***избытке фенола***, то образуются не содержащие гидроксиметильных групп ***новолачные смолы*** — термопластичные, растворимые в спиртах, кетонах, сложных эфирах, растворах щелочей.



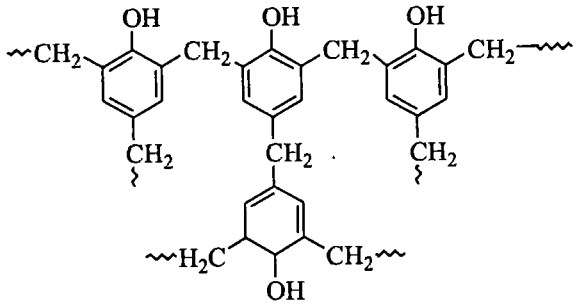
новолачные смолы

При ***избытке формальдегида*** получают ***резольные смолы***, содержащие гидроксиметильные группы.



резольные смолы

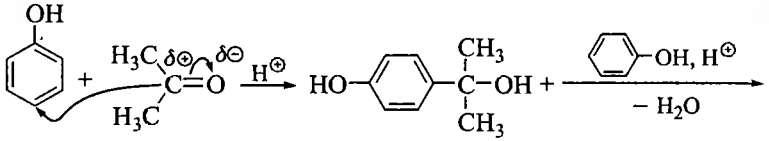
При дальнейшей конденсации резольные смолы (растворимые, легкоплавкие) переходят в ***резиты*** (неплавкие, нерастворимые), имеющие сетчатое строение:



резиты

Новолачные и резольные смолы переходят друг в друга: новолачные — при добавлении формальдегида, резольные — при добавлении фенола.

Конденсацией фенола с ацетоном получают бисфенол А, который широко используется для синтеза поликонденсационных полимеров, например, поликарбоната, эпоксидных смол и т. п.



2,2-ди(*n*-гидроксифенил)пропан
(бисфенол А)

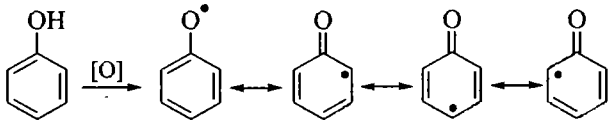
Применение ацетона для синтеза бисфенола А, а затем полимеров на его основе позволило в свое время утилизировать ацетон, получаемый в сравнимых с фенолом количествах по *кумольному* методу.

Нитрозирование, азосочетание. Реакции этого типа более подробно рассмотрены в главе XXIV, посвященной аминам.

17.2.6. Окисление спиртов и фенолов

Окисление фенолов. Есть принципиальное отличие в отношении к окислителям спиртов и фенолов, которое связано со структурой первичного продукта окисления. Если в фенолах окисление идет по более слабой связи O–H ($E_{O-H}^{фенол}$ = 351,7 кДж/моль, $E_{C-H}^{фенол}$ = 430,9 кДж/моль), то в спиртах, наоборот, реакция идет по более слабой связи C_α–H ($E_{O-H}^{спирт}$ = 427 кДж/моль, $E_{C_\alpha-H}^{спирт}$ = 371 кДж/моль, $E_{C_\beta-H}^{спирт}$ = = 405,8 кДж/моль).

Для первичного продукта окисления фенола — феноксирадикала — характерна резонансная стабилизация, что делает его более стабильным по сравнению с AlkO• радикалами.

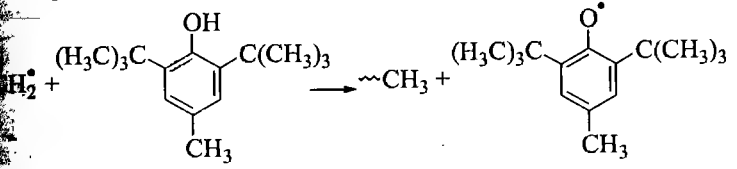


феноксирадикал

наличии в *орто*-положениях фенола объемных замес-лей (пространственно-затрудненные фенолы) фенок-радикалы дополнительно стабилизируются из-за прост-ственных затруднений доступа к феноксильному кис-роду других реагентов.

Дальнейшая судьба феноксирадикалов зависит от роения фенола и условий реакции.

Пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ) в ради-льно-цепных процессах обрывают цепь за счет дезакти-ии активного радикала и превращения в стабильный фе-кси-радикал, не способный продолжать цепной процесс.

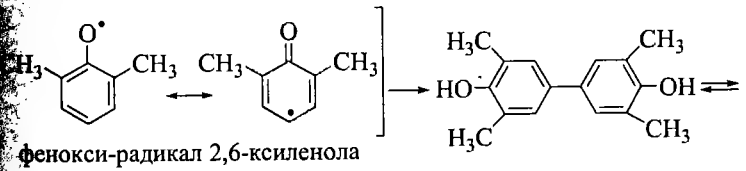


ионол

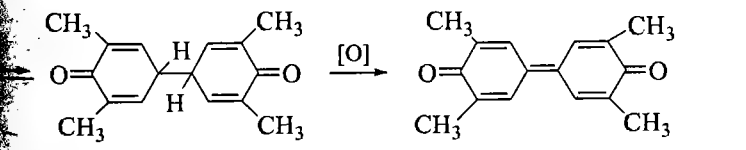
феноксирадикал ионола

Таким образом, являясь ингибиторами цепных ради-льных реакций, ПЗФ широко используются для замедле-процессов окисления (то есть как антиоксиданты), ста-ия, разрушения, деструкции самых разнообразных мате-алов и объектов — машинных, пищевых масел, жидкого плива, полимеров, биологических органов (лекарства) и д. [72].

Димеризация феноксирадикалов по типу «хвост – ост» с последующим окислением димера приводит к об-ованию окрашенных в красный цвет дифенохинонов:



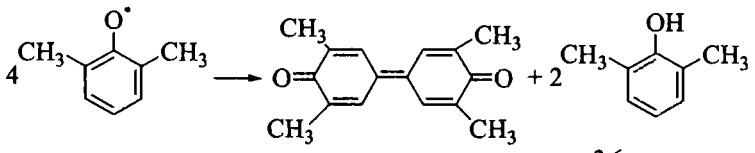
феноксирадикал 2,6-ксиленола



2,2',6,6'-тетраметилдифенохинон

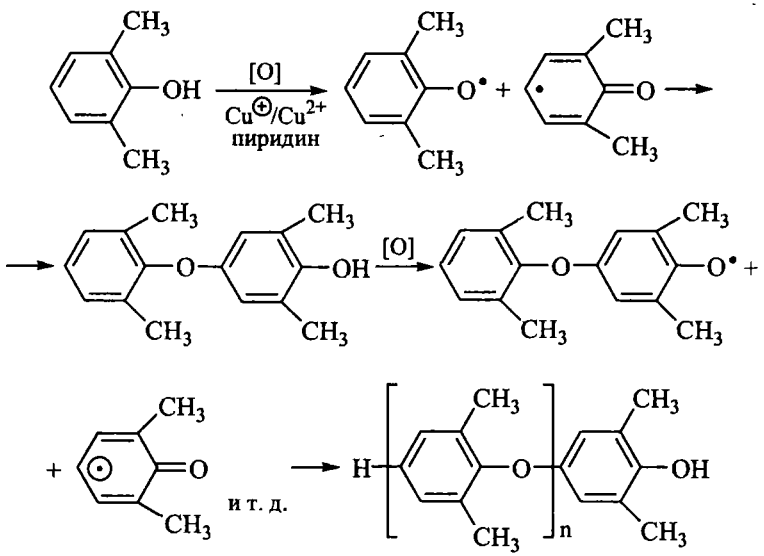
Последние, собственно, и ответственны за окрашивание (порозовение на первых порах) фенола при стоянии, так как легко образуются при контакте фенола с кислородом воздуха.

Дифенохиноны образуются и в результате диспропорционирования феноксi-радикалов:



2,6-ксиленол

Однако наиболее интересен случай взаимодействия феноксi-радикалов по типу «голова – хвост», в результате которого образуются полимеры класса ароматических полиэфиров. Впервые это удалось осуществить на примере 2,6-ксиленола в 1959 году Хею (General Electric Company), используя кислород воздуха и каталитический комплекс $Cu^{\oplus}/Cu^{2+}$ с пиридином, аминами.

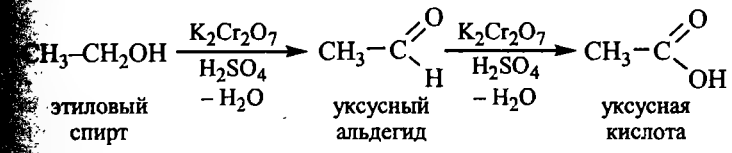


поли-(2,6-диметил)фениленоксид

Сильные окислители при соприкосновении с фенолами вызывают глубокое окисление с образованием темных смолообразных продуктов, структура которых не установлена.

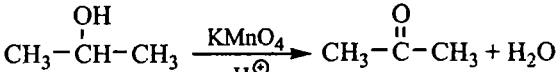
Окисление спиртов. Спирты окисляются сильными окислителями типа хромовой смеси, $KMnO_4$, CrO_3 в пиридине. Продукты и условия окисления зависят от типа спиртов.

Первичные спирты окисляются до альдегидов и далее до кислот, если альдегиды не выводятся из зоны реакции:



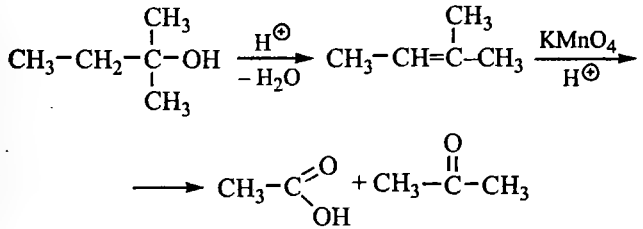
этиловый спирт — уксусный альдегид — уксусная кислота

Вторичные спирты обычно окисляются до кетонов:



изопропиловый спирт — ацетон

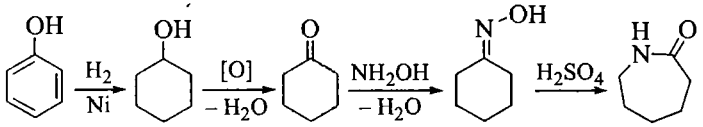
Третичные спирты устойчивы к окислителям в щелочной и нейтральной среде. Окисление третичных спиртов можно в ***кислой среде***, если обеспечивается первоначальное превращение спирта в алкен, который далее окисляется с разрывом C=C связи:



Окисление спиртов можно осуществить и в варианте дегидрирования. Именно таким образом в промышленности получают формальдегид — один из самых крупнотоннажных продуктов органического синтеза (см. главу XIX).

17.2.7. Восстановление спиртов и фенолов

Если восстановление спиртов до углеводородов (лучше через промежуточное их превращение в галогенуглеводороды) не имеет большого практического применения, то восстановление фенолов (гидрирование) является составной частью важного технологического процесса получения капролактама — мономера в синтезе полиамидов.



циклогексанол — циклогексанон — оксим циклогексанона — ε-капролактам

17.3. Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений

Актуальной задачей органической химии является прогнозирование реакционной способности, установление количественных закономерностей зависимости свойств органических соединений от их структуры, то есть, в идеале, теоретический расчет констант скоростей и равновесий органических реакций. Умение прогнозировать такие константы позволило бы значительно сузить «скрининг» веществ с определенным свойством.

В настоящее время сформировалось ***три подхода*** для решения задачи «структура – свойства»: корреляционный, статистический, квантово-химический.

Корреляционный анализ ставит целью установление взаимосвязи между свойствами молекул, ионов, радикалов и параметрами, характеризующими их строение, или условиями, в которых эти свойства проявляются, на основе принципа линейности свободных энергий [73] и дает различные эмпирические корреляционные соотношения типа уравнений Тафта, Гаммета и др. Данный подход интенсивно развивался в 30–60-е годы XX столетия многими авто-

ми. В основе этого подхода лежало предположение об дитивном (независимом, постоянном) вкладе атомов или упп атомов в реакционную способность. Влияние, оказыемое заместителем на реакционный центр, пытались разлить на полярное, пространственное, оценить влияние створителя и т. д. При рассмотрении реакционной способности органическую молекулу представляют в виде -R–Z, где Z — реакционный центр, изменяющийся в процессе реакции, R — остов, который остается неизменным. местителем считают фрагмент X, варьируемый в ряду нкционально однородных соединений. Например, в реациях фенолов X–C$_6$H$_4$–OH с основаниями реакционным нтром является группа OH, а варьируемым заместителем — группа X.

Набор однотипных реакций, в которых реакционный нтр, реагент и условия проведения реакции одинаковы и бстраты отличаются только природой заместителя X, навают реакционной серией. Реакционные серии могут опделяться варьированием реагента при фиксированном бстрате, растворителе при неизменных реагирующих соединениях.

Характерной особенностью этого подхода является его пирический характер, обуславливаемый привнесением ходных экспериментальных данных.

Наиболее распространенным и часто применяемым рреляционным уравнением является уравнение Гаммета:

$$\lg \frac{k}{k_o} = \sigma\rho \quad \text{или} \quad \lg k = \lg k_o + \sigma\rho, \qquad (17\text{-}1)$$

где: k — константа скорости или равновесия (K),

k_o — константа скорости или равновесия (K_o) для незамещенного соединения (X = H),

σ — σ-константа заместителя X, которая характеризует влияние варьируемого фактора на реакционный центр и получается при изучении влияния заместителей на равновесие или скорость реакции, выбранной в качестве стандартной,

ρ — коэффициент пропорциональности, реакционный параметр, коэффициент чувствительности реакции к варьированию заместителя по сравнению с подобной чувствительностью в стандартной реакционной серии — диссоциации замещенных бензойных кислот.

Обязательным условием реализации подобных линейных корреляций является однообразие механизма влияния заместителя в сравниваемых реакционных сериях, что позволяет применять константы заместителей, полученные в стандартных реакционных сериях, в качестве универсальных для описания соотношений типа «структура – свойства» применительно к широкому кругу однотипных по механизму реакций. В свою очередь, обнаружение факта выполнения корреляционного соотношения в какой-либо вновь изучаемой реакции дает основание для вывода о ее механизме в том смысле, что реализуется превращение, подобное тому, что имеет место в соответствующей стандартной реакции. Многообразие факторов влияния, нарушающих схемы аддитивности и пропорциональности, привело к многочисленным попыткам улучшения, уточнения наборов констант заместителей [73], которые были предложены разными авторами, например:

σ^* — константы индукционного влияния заместителей в карбоновых кислотах (Тафт);

$\sigma^0_n, \sigma^0_м$ — константы влияния *пара-* и *мета*-замещенных фенилов (Тафт, Юкава – Цуно – Савада, Коуэн и Такахаси, Маремяэ и Пальм и др.);

$\sigma_n, \sigma_м$ — константы суммарного влияния *пара-* и *мета*-замещенных фенилов (Гаммет);

σ^+, σ^- — константы учета полярного сопряжения с реакционным центром (Гаммет, Джаффе, Браун).

Выяснилось, что для получения корреляций для вновь изучаемых реакций необходимы все новые и новые наборы констант. Это является следствием эмпирического характера корреляционных соотношений. В этом заключается принципиальный недостаток корреляционного подхода к решению задачи «структура – свойства».

Однако в эмпирическом характере корреляционного подхода заложены и очевидные достоинства, так как альтернативой ему являются теоретические расчеты огромной сложности, недоступные химикам-экспериментаторам.

Квантово-химический подход. Фундаментальный, теоретический подход предполагает возможность теоретического расчета констант скоростей и констант равновесий с использованием методов квантовой химии. Однако, несмотря на очевидные успехи, такие строгие точные расчеты пока невозможны для сложных многоатомных систем, какими являются органические соединения. По этой причине реальные квантово-химические расчеты органических соединений выполняют с применением полуэмпирических и эмпирических процедур, которые, тем не менее, остаются чрезвычайно трудоемкими и требуют применения мощных ЭВМ.

Примеры применения квантово-химического подхода к замещенным фенолам в полуэмпирических приближениях INDO и MINDO/3 с использованием таких характеристик молекул, как атомные заряды, заселенность орбиталей, энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей, в многопараметровых корреляциях структуры фенолов с их антиокислительной активностью приведены в [5]. Читатель может ознакомиться с ними самостоятельно.

Более простыми являются эмпирические приближения, которые имеют квантово-химическое обоснование и позволяют значительно упростить математические расчеты, делая их доступными для применения в количественных подходах к решению задач «структура – свойства». Одним из таких эмпирических методов является теория КЛО, предложенная М. И. Корсунским в начале 60-х годов и успешно примененная С. А. Кутолиным для решения ряда задач неорганической, физической химии, катализе и др.

В основе теории КЛО лежит уравнение, предложенное М. И. Корсунским:

$$E_o = \frac{2{,}21}{r_s^2} N_{кол}^{5/3} - \frac{0{,}916}{r_s} N_{кол}^{1/3} + 0{,}52 N_{кол}^{4/3} \cdot \ln r_s, \quad (17\text{-}2)$$

где: E_o — энергия связи, эВ,
$N_{кол}$ — число коллективизированных электронов,
r_s — радиус сферы Вигнера – Зейтца:

$$r_s = \frac{\lambda}{2a_o}, \quad (17\text{-}3)$$

где: λ — длина связи, Å,
a_o — боровский радиус, a_o = 0,529 Å.

В теории КЛО вводятся следующие представления:

$N_{кол}$ — число коллективизированных электронов, то есть доля электронной плотности, участвующей в образовании химических связей;

$N_{лок}$ — число локализованных электронов, то есть доля электронной плотности валентных электронов, оставшаяся на атоме, образующем химическую связь;

$N_{ост}$ — число остовных электронов, то есть доля электронной плотности валентных электронов, которая связывается ядром ниже внешней оболочки (характерно для атомов четвертого и ниже периодов).

Таким образом, для атомов второго и третьего периодов, наиболее интересных для органической химии, верно соотношение:

$$N_{вал} = N_{кол} + N_{лок}, \quad (17\text{-}4)$$

где $N_{вал}$ — число валентных электронов.

Параметры теории КЛО для некоторых связей (табл. 17-4) и методику расчета см. в [12].

Сравнение параметров КЛО и квантово-химических расчетов по методу INDO и MINDO/3 показало [5], что первые могут успешно конкурировать с последними в корреляционных задачах «структура – свойства».

Принимая во внимание простоту расчетов, можно надеяться, что приближение КЛО найдет подобающее место и в учебном процессе.

Таблица 17-4

Энергия, длина связи и $N_{кол}$ для некоторых типов связей

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, экспер., Å	$N_{кол}^{эксп.}$	Длина связи, рассчитанная согласно теории гибридизации, Å	$N_{кол}^{гибр.}$
1	2	3	4	5	6
$C_{перв}$–H	410,3	1,09	1,755	1,071	1,725
$C_{втор}$–H	394,8	1,09	1,725	1,071	1,695
$C_{трет}$–H	376,8	1,09	1,685	1,071	1,652
C_6H_5–$\overset{\alpha}{C}H_2$–H	356,0	1,09	1,635	1,071	1,608
C_6H_5–H	456,4	1,08	1,84	0,965	1,650
C_6H_5O–$\overset{\alpha}{C}H$(–H)–CH_3	381,0	1,09	1,695	1,071	1,675
CH_3–$\overset{\alpha}{C}H$(–CH_3)–C(=O)–H	389,4	1,09	1,715	1,071	1,685
–C(=O)–H	320,7	1,08	1,55	0,965	1,390
C_6H_5–$\overset{\alpha}{C}H_2$–$\overset{\beta}{C}H_3$	301,5	1,534	2,01	1,542	2,015
C_6H_5–$\overset{\alpha}{C}H_2$–CH_3	397,8	1,49	2,273	1,436	2,205
C_6H_5–CH_3	414,5	1,49	2,325	1,436	2,250
C_6H_5–$\overset{\alpha}{C}H$(CH_3)–CH_3	276,3	1,534	1,925	1,542	1,930

Продолжение таблицы 17-4

1	2	3	4	5	6
C_6H_5–$C(CH_3)_3$	382,7	1,49	2,33	1,436	2,180
C_6H_5–C_6H_5	443,4	1,45	2,355	1,330	2,195
C_6H_5–Cl	392,7	1,69	2,47	1,655	2,430
C_6H_5–Br	299,0	1,88	2,27	1,805	2,220
C_6H_5–I	265,5	2,03	2,20	1,995	2,180
C_6H_5–F	510,8	1,34	2,38	1,305	2,320
C_6H_5–CCl_3	425,0	1,49	2,355	1,436	2,230
C_6H_5–OH	457,6	1,36	2,278	1,325	2,190
C_6H_5–OCH_3	403,2	1,36	2,13	1,325	2,080
C_6H_5–$OCCH_3$ (O=)	414,5	1,36	2,16	1,325	2,110
C_6H_5O–C_2H_5	333,7	1,43	2,005	1,431	2,005
C_6H_5O–CCH_3 (O=)	387,3	1,32	2,03	1,325	2,040
C_6H_5C(O=)–OC_2H_5	389,0	1,32	2,05	1,325	2,045
C_6H_5CO–C_2H_5 (O=)	368,5	1,51	2,21	1,431	2,115
C_6H_5O–H	353,8	0,96	1,443	0,96	1,443
C_6H_5–CCH_3 (O=)	391,1	1,48	2,24	1,330	2,043
C_6H_5–CNH_2 (O=)	389,4	1,52	2,285	1,330	2,040

Окончание таблицы 17-4

1	2	3	4	5	6
C_6H_5–CN	535,1	1,419	2,56	1,267	2,320
C_6H_5–NH_2	436,7	1,43	2,315	1,365	2,228
C_6H_5–NO_2	297,3	1,41	1,875	1,265	1,725
C_6H_5–NO	215,6	1,44	1,625	1,265	1,475
C_6H_5–SO_3H	324,5	1,82	2,32	1,535	2,084
C_6H_5–SH	360,1	1,745	2,41	1,705	2,365

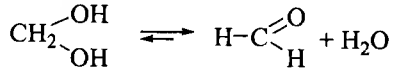
Статистический подход предполагает поиск метода статистического анализа приемлемой модели, позво- щей с заданной ошибкой предсказывать свойства как кцию многих параметров, в том числе разнородных. меры такого подхода при конструировании лекарствен- веществ [74], стабилизаторов [5, 12], в материаловеде- [75] показывают перспективность этого направления. личие пакета прикладных программ [75] делает доступ- широкое применение статистического подхода в орга- еской химии.

4. Многоатомные спирты и фенолы

Спирты, содержащие две гидроксильные группы, на- ают ***гликолями***, которые могут быть 1,1-, 1,2-, 1,3- и типа. Гликоли 1,1-типа (геминальные) неустойчивы щепляют воду с заметным выигрышем энергии.

иленгликоль

Только простейший *гем*-гликоль — метиленгликоль — утствует в заметных количествах в водных растворах, в этом случае реализуются все реакции, характерные формальдегида:

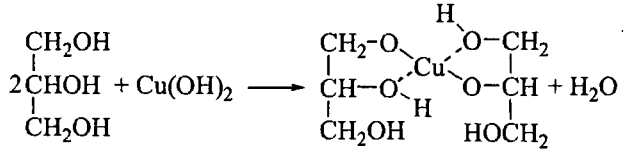


метиленгликоль формальдегид

1,2-Этиленгликоль в отличие от 1,1-этиленгликоля является устойчивым соединением с повышенными вязкостью и температурой кипения по сравнению с одноатомными спиртами (см. табл. 17-3).

Простейший и важнейший трехатомный спирт — глицерин — еще более вязкая, высококипящая жидкость.

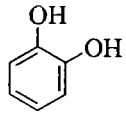
Химические свойства многоатомных спиртов во многом аналогичны свойствам одноатомных спиртов, однако специфической чертой многоатомных спиртов является их бóльшая кислотность по сравнению с одноатомными и способность образовывать растворимые в воде комплексы с ионами тяжелых металлов Ba, Ca, Cu и т. д. при взаимодействии с их гидроксидами, а также эфиры с азотной кислотой (стр. 539).



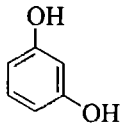
1,2,3-пропантриол (глицерин) глицерат меди

Изменение цвета с голубого до синего при образовании медных комплексов может быть использовано в аналитических цепях для идентификации двух- и многоатомных спиртов.

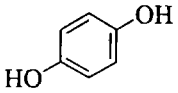
Двухатомные фенолы — пирокатехин, резорцин, гидрохинон — легко вступают в окислительно-восстановительные реакции.



1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)

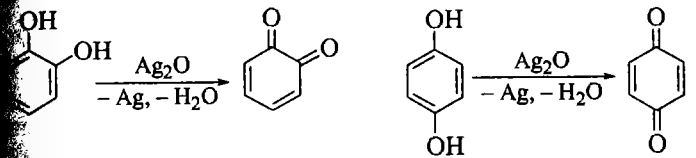


1,3-дигидроксибензол (резорцин)

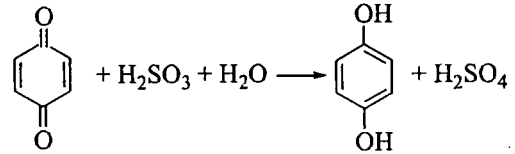


1,4-дигидроксибензол (гидрохинон)

рокатехин и гидрохинон окисляются до хинонов, кото-е, в свою очередь, восстанавливаются в исходные соедине-ия. Эти свойства позволили применять пирокахетин и дрохинон в фотографии в качестве проявителей.

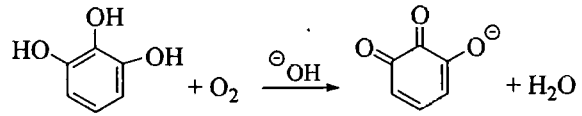


рокатехин 1,2-бензохинон гидрохинон 1,4-бензохинон (*n*-хинон)



1,4-бензохинон гидрохинон

Трехатомный фенол — пирогаллол — очень легко реа-рует в щелочной среде с кислородом, поэтому его ис-льзуют в газовом анализе для идентификации и опре-ления газообразного кислорода.



1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)

7.5. Природные спирты и фенолы

В отличие от галогенуглеводородов спирты и фенолы, чаще их производные, широко представлены в раститель-ом и животном мире.

Этиловый спирт в малой концентрации присутствует воздухе, почвенных водах как продукт спиртового броже-ия, постоянно идущего в природе. Обычно этанол содер-ится и в крови, также в малых количествах (до 0,001%).

Высшие твердые спирты встречаются или в свободном виде (цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$ в спермацете кашалота — морского кита), или в виде сложных эфиров пальмитиновой, стеариновой, других высших кислот (спермацет, пчелиный, растительный, животный воски).

Ненасыщенные спирты моно- и сесквитерпенового рядов (см. главу XIII) являются составной частью многих душистых эфирных масел.

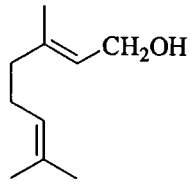
Гераниол — главная составная часть розового, гераниевого, вербенового, лимонного масел, обладает запахом розы. Содержится и во многих других эфирных маслах — пеларгоновом, цитронелловом, масле иланг-иланга и др.

Нерол — геометрический изомер гераниола, содержится в померанцевом (апельсиновом), бергамотном и многих других маслах, имеет запах розы.

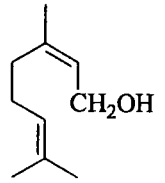
Линалоол содержится в линалоевом, бергамотном, кориандровом, лавандовом, апельсиновом, розовом и других маслах, имеет запах ландыша.

Цитронеллол (*родинол*) содержится в розовом, пеларгоновом, цитронеллоловом, лимонном, гераниевом маслах, обладает запахом розы.

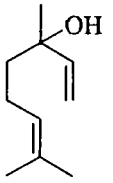
Фарнезол входит в состав ромашкового, ландышевого, липового, иланг-илангового и других масел, обладает запахом липы, ландыша.



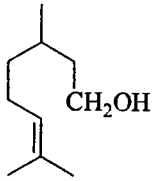
гераниол
(*транс*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол)



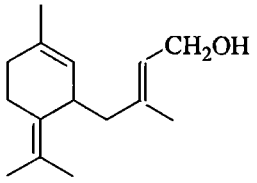
нерол
(*цис*-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол)



линалоол

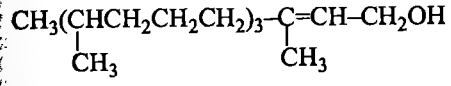


цитронеллол

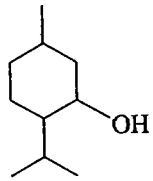


фарнезол

Ненасыщенным природным спиртом является также *тол* — составная часть хлорофилла (зеленого пигмента тений):



фитол



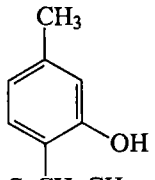
ментол

Примерами природных ***циклических спиртов*** служат тол и холестерин, важнейший представитель стеринов . главу XXI). *Ментол* (см. главу XIII) — главная состав- часть мятного масла, имеет запах мяты.

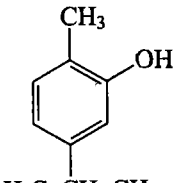
Глицерин в виде сложных эфиров высших карбоновых лот входит в состав растительных и животных жиров и сел.

Одноатомные фенолы встречаются в природе как ободном виде, так и в виде производных.

Сам фенол в качестве продукта нормального обмена ществ содержится в моче человека и животных как про- разложения тирозина. Из природных фенолов извест- например, *тимол*, входящий в состав масла душистого реца, тимьяна, *карвакрол* — составная часть тминного ла.



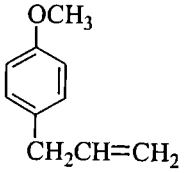
3-метил-6-изопропилфенол
(тимол)



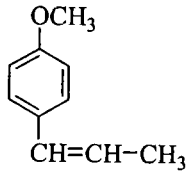
2-метил-5-изопропилфенол
(карвакрол)

стые эфиры фенолов, такие, как *эстрагол*, *анетол*, так- входят в состав душистых масел. Первый содержится

в анисовом, байевом, укропном, эстрагоновом маслах, напоминает по запаху анис; второй — в анисовом, укропном маслах, имеет сладковатый запах.



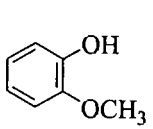
эстрагол



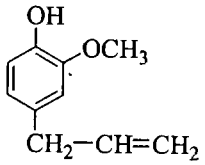
анетол

Значительно более распространены в природе ***двух-*** и ***многоатомные фенолы***, которые встречаются в виде различных производных, так как в свободном виде они быстро окисляются.

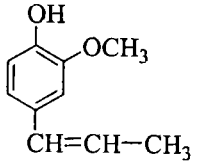
Среди природных производных пирокатехина отметим: *гваякол* — содержится в буковой смоле, обладает сильным характерным запахом; *эвгенол* — душистое вещество гвоздики; *изоэвгенол* — содержится в масле мускатного ореха, иланг-иланговом масле; *конифериловый спирт* в виде глюкозида кониферина (R — β-глюкопираноза) входит в состав лигнина.



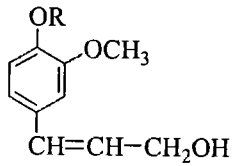
гваякол



эвгенол



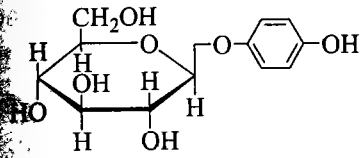
изоэвгенол



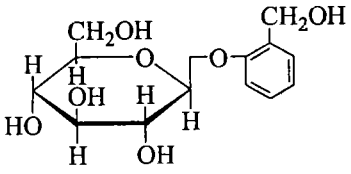
конифериловый спирт (R = H);
кониферин (R = $C_6H_{11}O_5$)

В растениях широко распространены гликозиды (см. главу XXIII) фенолов. Глюкозид *арбутин* (агликоном явля-

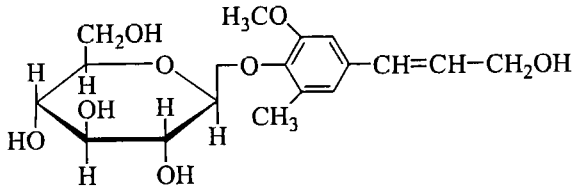
ся гидрохинон) найден во многих растениях, например, толокнянке, грушевом дереве, вереске; *салицин* (агликон-салициловый спирт) — в листьях и коре ивы; *сирингин* (гликон-сирингенин) — в коре сирени, жасмина.



арбутин

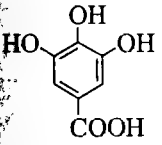


салицин

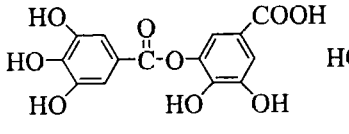


сирингин

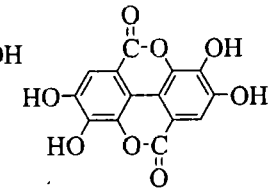
Пирогаллол в природе встречается обычно в виде гликозидов либо самой галловой кислоты или ее производных в таннинах — дубильных веществах чая, кофе, в чернильных (дубильных) орешках (патологические наросты) дуба и других деревьев, листьях, плодах растений (дуб, ива, береза, ель, каштан, акации, тропические деревья и кустарники).



галловая кислота



м-дигалловая кислота



эллаговая кислота

Гликозиды таннинов являются или простыми эфирами, как приведенный выше сирингин, или сложными эфирами — продуктами этерификации гликозидного гидроксила углевода соответствующей кислотой.

17.6. Практическое значение спиртов и фенолов

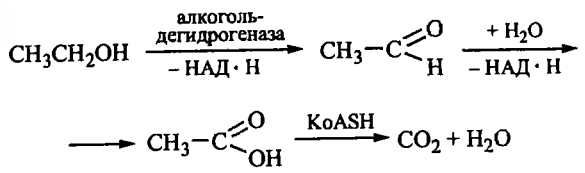
Огромное разнообразие спиртов и фенолов по структуре и свойствам — физическим, химическим, особенно если принять во внимание их полифункциональные производные, предопределяет разнообразие областей практического применения спиртов и фенолов. Не претендуя на полноту освещения этого вопроса, остановимся только на некоторых, наиболее характерных для них.

Растворители. Низшие спирты — метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый — растворяются неограниченно в воде и одновременно растворяют большинство органических веществ. Поэтому эти спирты широко используют в качестве растворителей в промышленности и лабораторной практике. Бутиловые спирты находят ограниченное применение в качестве растворителей.

Алкогольные напитки. Самый известный из спиртов — этиловый — с древнейших времен используется для приготовления алкогольных напитков. Ассортимент последних чрезвычайно широк и различается по исходному сырью, содержанию этилового спирта, способу получения, составу добавок и т. д. Отметим две основные категории алкогольных напитков: продукты брожения углеводсодержащих материалов (натуральные вина, пиво, квас, буза) или крепкие алкогольные напитки *из этилового спирта, полученного брожением пищевого сырья* (коньяк, водка, виски, ром, аррак и др.).

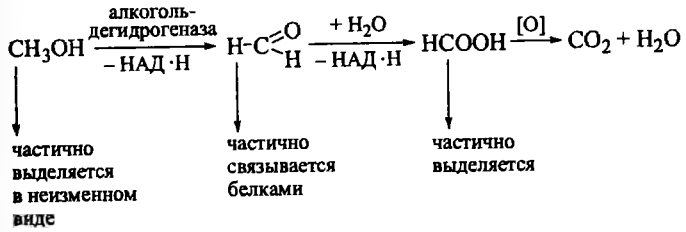
Натуральное виноградное вино — напиток, полученный в результате спиртового брожения виноградного сока (сусла) или мезги (дробленый виноград), — является наиболее безвредным из алкогольных напитков. В виноградном вине обнаружено более 350 химических соединений разного класса — углеводы, карбоновые кислоты (винная, яблочная, лимонная, молочная, янтарная, уксусная), дубильные, красящие, экстрактивные, минеральные вещества, витамины (B_1, B_2, B_6, B_{12}, P, PP и др.) и т. д.

Биотрансформация этанола в организме человека осуществляется за счет реакций окисления с участием фермента алкогольдегидрогеназы:



Уксусная кислота образует далее ацетилкофермент А и обычным путем в цикле Кребса окисляется до CO_2 и H_2O.

Биотрансформация метилового спирта, который попадает в организм человека с алкогольными суррогатами, аналогична этанолу, идет на тех же ферментативных системах, но муравьиная кислота окисляется, минуя цикл Кребса.



Токсичность метанола связана с образованием более активного, чем уксусный, муравьиного альдегида, который легко реагирует с белками, денатурируя их. Однако в первую очередь она связана с муравьиной кислотой, которая резко нарушает pH внутренней среды (K_a муравьиной и уксусной кислот равны, соответственно, $17{,}7 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}75 \cdot 10^{-5}$, то есть кислотность муравьиной кислоты выше в 10 раз!).

Антисептики. Этиловый спирт находит широкое применение в медицинской практике как дезинфицирующее средство, для этих целей могут быть использованы и алкогольные напитки, в том числе виноградное вино. Более сильным антисептиком являются фенол (5%-ный раствор под названием *карболовой кислоты* применяют в качестве дезинфицирующего средства), крезолы (*о*-, *м*-, *п*-метилфенолы), которые содержатся в каменноугольной смоле. Раствор крезолов в мыльной воде, *лизол*, используют как

дезинфицирующую жидкость. *Креозот*, применяемый для пропитки шпал, обычно представляет собой в основном фенольную фракцию каменноугольной смолы с примесями нафталина и антрацена. *Тимол* (3-окси-4-изопропилтолуол) используют как антисептик в зубных пастах и жидкостях для полоскания рта.

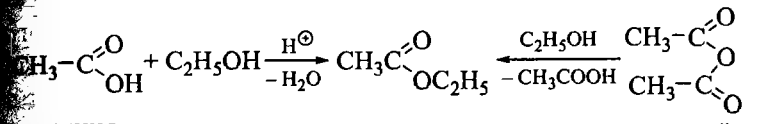
Полупродукты органического синтеза. Самое широкое и разнообразное применение спирты и фенолы находят в качестве полупродуктов органического синтеза; отметим только некоторые из них.

Синтезы на основе метанола. В настоящее время производится более 30 млн тонн метанола в год. Его значение и производство будут возрастать, так как недалеко то время, когда основной сырьевой базой органической химии снова станет уголь, который, как теперь уже очевидно, наиболее экономично через синтез-газ переводить в метанол. Синтетические возможности и области применения метанола впечатляют [76, 77], отметим среди них получение формальдегида CH_2O (49,2% от общего объема произведенного метанола), метилхлорида CH_3Cl и хлороформа $CHCl_3$ (6,8%), метиламина CH_3NH_2 и других аминов (5,2%), метилметакрилата $H_2C{=}C(CH_3){-}C(=O){-}OCH_3$ (4,9%), диметилтерефталата $CH_3OC(=O){-}C_6H_4{-}C(=O){-}OCH_3$ (4,9%), уксусной кислоты CH_3COOH (4,4%), белково-витаминных концентратов (БВК) (0,1%); использование в качестве растворителя (9,5%), добавок к бензину (4,5%); прочие (10,5%).

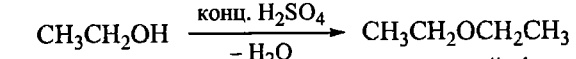
Кроме этого, важное значение имеют синтез C_6–C_{18} алифатических спиртов (процесс А. Н. Башкирова, синолпроцесс), алифатических альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, *трет*-бутилметилового эфира (добавка к бензинам, заменяющая тетраэтилсвинец), алкенов (мономеры для синтеза полиолефинов), аренов, стирола, уксусного ангидрида. Однако самой крупной областью применения мета-

ола в XXI веке будет, несомненно, получение высокоок-нового бензина, C_1–C_4 алканов, топлива для различных анспортных средств, электростанций, топливных элемен-в.

Алкилирующие средства. Спирты применяют для по-учения сложных и простых эфиров, например, этилаце-та, диэтилового эфира, аминов, алкилбензолов, в тонком ганическом синтезе.

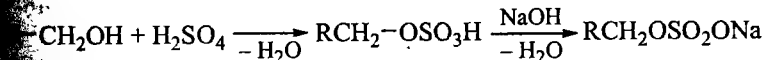


уксусная кислота — этилацетат — уксусный ангидрид



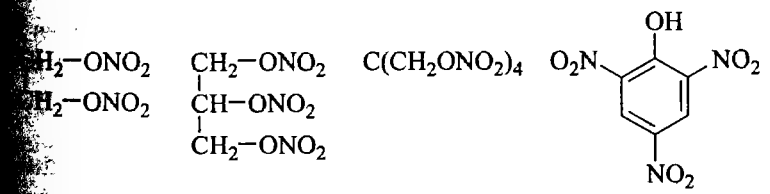
диэтиловый эфир

Синтетические моющие средства получают из синтетических C_{10}–C_{18} алифатических спиртов действием серной кислоты с последующей нейтрализацией моноалкилсульфата:



где R = C_9–C_{17} — алкил

Взрывчатые вещества. Эфиры азотной кислоты и иколей, глицерина, пентаэритрита обладают взрывчаты-свойствами.



динитро-енгликоль — тринитро-глицерин — тетранитро-пентаэритрит (ТЭН) — пикриновая кислота

Тринитроглицерин при нагревании или ударе взрывается, поэтому требует очень осторожного обращения с собой. А. Нобель в 1867 году запатентовал способ перевода его в форму, относительно безопасную для обращения с ним, заключавшийся в пропитке кизельгура тринитроглицерином. Такой взрывчатый продукт получил название *динамит*. Это изобретение обогатило Нобеля. Согласно завещанию А. Нобеля его капитал (31 млн шведских крон) составил специальный фонд, постоянно растущий, из которого выплачиваются самые престижные международные премии, названные в его честь Нобелевскими, в области физики, химии, физиологии или медицины, литературы, за деятельность по укреплению мира, с 1968 года — в области экономики.

Динамит является смесью 75% тринитроглицерина, 24,5% кизельгура и 0,5% Na_2CO_3. В настоящее время вместо кизельгура используют коллоксилин, $NaNO_3$, Na_2CO_3 и опилки.

Пластиковое взрывчатое вещество — смесь тринитроглицерина и пироксилина (тринитроцеллюлоза).

Бездымный порох — смесь тринитроглицерина, пироксилина (до 98%), вазелина.

Дымный порох — смесь древесного угля, серы и KNO_3 (охотничьи патроны, бикфордов шнур).

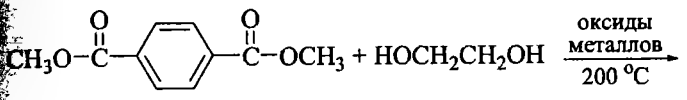
Тетранитропентаэритрит (ТЭН) является мощным взрывчатым веществом и используется для снаряжения детонирующих шнуров, капсюлей-детонаторов.

Пикриновая кислота, а чаще — ее аммонийная соль, применяется для снаряжения бронебойных снарядов.

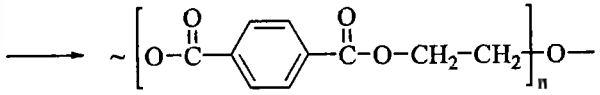
Поликонденсационные полимеры на основе спиртов и фенолов обычно являются простыми или сложными эфирами. Наиболее распространенными и известными являются полиэтилентерефталат и поликарбонат.

Полиэтилентерефталат получают переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем и применяют для изготовления пленок, литьевых изделий, но в первую оче-

ь — полиэфирных волокон (дакрон, терилен, лавсан и), которые используют в производстве тканей, трикотаковров, шинного корда и др.

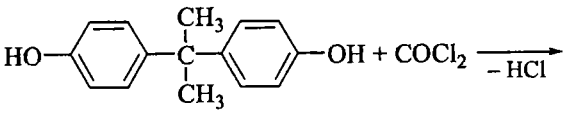


диметилтерефталат

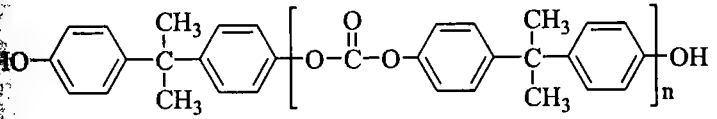


полиэтилентерефталат

Поликарбонаты, полимеры с очень интересными фио-механическими, диэлектрическими, медико-биологикими свойствами, получают межфазной поликонденсаей бисфенола А с фосгеном в CH_2Cl_2:



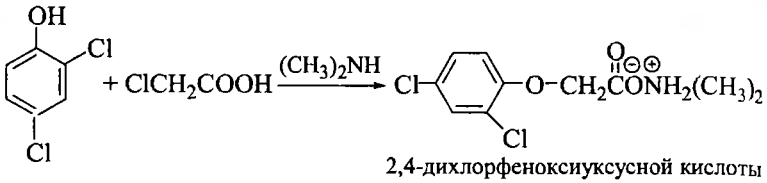
бисфенол А фосген



поликарбонат (лексан, дифлон, макролон)

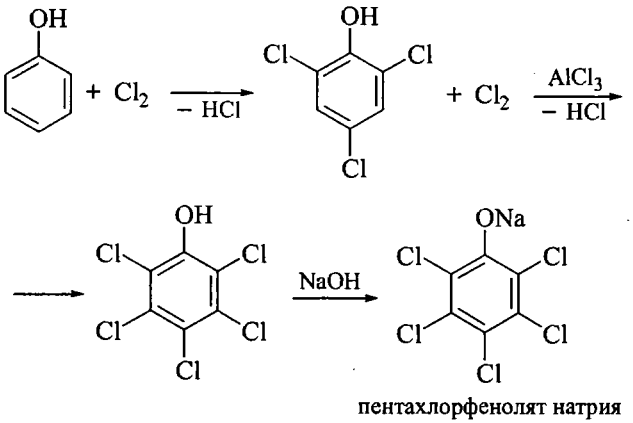
Образование фенолформальдегидных смол и ароматих полиэфиров (полифениленоксидов) описано ранее.

Гербициды. Галогенфеноксиалканкарбоновые кислоты дают гербицидной активностью и применяются для бы с сорняками злаковых. Получают их из фенолов и генкарбоновых кислот, например:



2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты диметиламмонийная соль (гербицид 2,4-ДА)

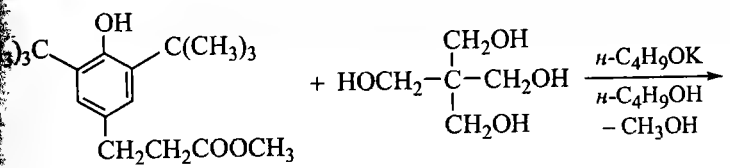
Эффективным гербицидом является и пентахлорфенолят натрия, применяемый также в качестве антисептика для древесины и других неметаллических материалов, инсектицида, фунгицида:



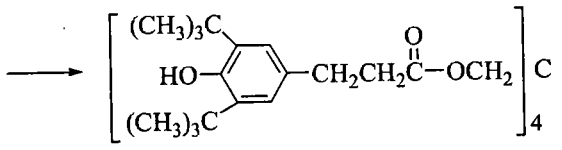
пентахлорфенолят натрия

Лекарственные вещества. Известны многочисленные лекарственные вещества на основе спиртов и фенолов. Один из таких примеров, аспирин, приведен выше.

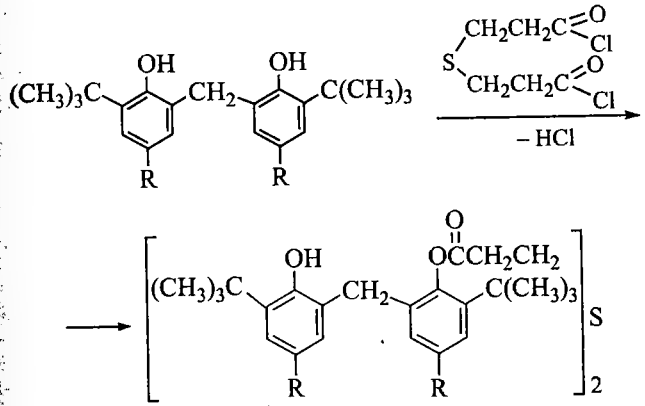
Антиоксиданты, термостабилизаторы. Среди веществ, ингибирующих, то есть замедляющих, окислительные процессы, разрушение полимерных материалов при высоких температурах, облучении, воздействии кислорода, широкое применение нашли производные фенолов: различные алкилфенолы, бис-, трисфенолы, простые и сложные эфиры, серо-, фосфор-, азотсодержащие производные фенолов [78]. Приведем примеры таких стабилизаторов.



фенозан-1 пентаэритрит



фенозан-23, ирганокс 1010



7. Способы получения спиртов и фенолов

Многочисленные способы получения спиртов и фенолов можно условно разделить на промышленные и лабораторные.

Промышленный синтез спиртов и фенолов. Требования к промышленным синтезам иные, чем к лабораторным. Крупнотоннажные производства экономичнее осуществлять прерывным способом с многократной рециркуляцией больших масс реагирующих веществ. Поэтому для таких производств предпочтительны газофазные процессы.

Метанол получают в настоящее время в основном из синтез-газа [76] и в самых больших объемах среди спиртов.

$$2H_2 + CO \xrightarrow[\text{катализатор}]{\substack{5-120\ \text{атм.} \\ 250-400\ ^\circ\text{C}}} CH_3OH$$

В качестве катализаторов гидрирования применяют: ZnO + + Cr_2O_3; CuO + ZnO + Cr_2O_3 + Al_2O_3; CuO + ZnO + Al_2O_3; Pt, Pd, Ir (98–99% селективности по метанолу).

Этанол, который получают брожением углеводсодержащего сырья (виноград, ягоды, злаки, картофель и т. д.), используется для приготовления алкогольных напитков и в медицине.

Для промышленных целей применяют этанол, полученный гидролизом и брожением древесины, отходов целлюлозно-бумажного производства (гидролизный спирт) и гидратацией этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[60-70\ \text{атм.}]{H^\oplus,\ 300\ ^\circ\text{C}} CH_3CH_2OH$$

Изопропанол получают гидратацией пропилена:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[60-70\ \text{атм.}]{H^\oplus,\ 300\ ^\circ\text{C}} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$$

Высшие алифатические спирты получают обычно оксосинтезом из синтез-газа или метанола, используя в качестве катализаторов оксиды железа, хрома на Al_2O_3, а также гидрированием жирных кислот, полученных окислением парафинов, а лучше их бутиловых эфиров:

$$R{-}C(=O){-}OC_4H_9 \xrightarrow[300\ ^\circ\text{C}]{H_2,\ CuO + Cr_2O_3} R{-}CH_2OH + C_4H_9OH$$

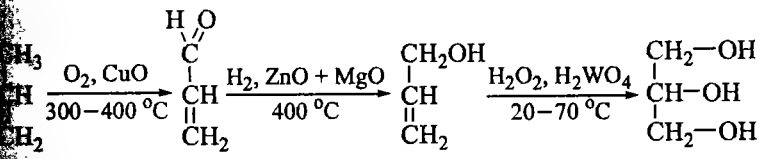
где R = C_{10}–C_{18} — алкил

Глицерин можно получать хлорированием пропилена с последующим превращением хлористого аллила в глицерин по схеме:

аллилхлорид — 1,3-дихлор-2-гидроксипропан — глицерин

Недостатком этого метода является большой объем сточных вод, содержащих минеральные соли и органические вещества, которые требуют трудоемкой утилизации.

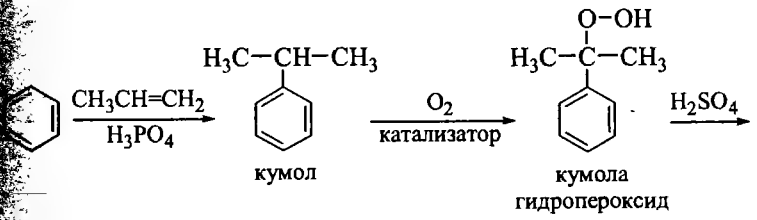
Способ, не связанный с применением хлора, основан на окислении пропилена до акролеина с последующим его восстановлением до аллилового спирта и окислением последнего до глицерина (Шелл, 1955 г.).



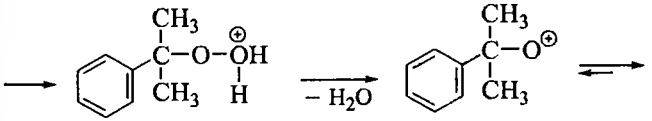
акролеин — аллиловый спирт — глицерин

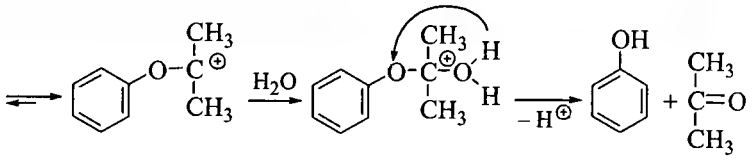
Для косметических и фармацевтических целей используют только глицерин, полученный гидролизом жиров.

Фенол в настоящее время получают в основном кумольным методом (Р. Ю. Удрис, Б. Д. Кружалов, 1944) [79].



кумол — кумола гидропероксид





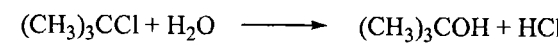
фенол ацетон

Эта одна из самых замечательных технологий XX века отличается практически полным отсутствием отходов, малыми энергозатратами, простым аппаратурным оформлением. Будем помнить, что она была разработана в одном из подразделений ГУЛАГа (Главное управление лагерей) бывшего СССР.

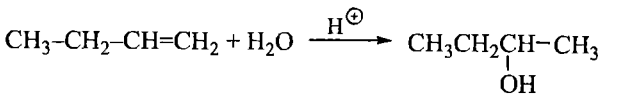
Другие способы получения фенола — щелочным плавлением бензолсульфокислоты, гидролизом хлорбензола — потеряли свое значение и имеют только исторический интерес.

Крупным источником фенолов остается каменноугольная смола.

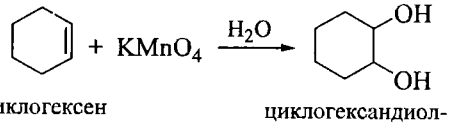
Препаративные методы получения спиртов. Наряду с обычными методами гидролиза галогенуглеводородов, гидратации алкенов, *цис-* или *транс*-окисления алкенов часто применяют реакции восстановления альдегидов, кетонов, производных карбоновых кислот. Восстановление можно осуществить каталитически или гидридами металлов.



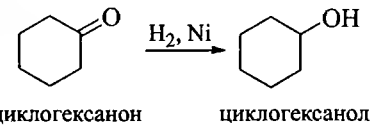
трет-бутиловый спирт



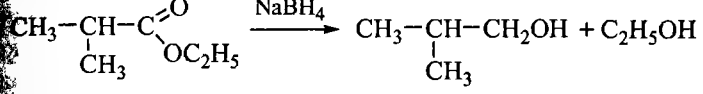
втор-бутиловый спирт



циклогексен циклогександиол-1,2

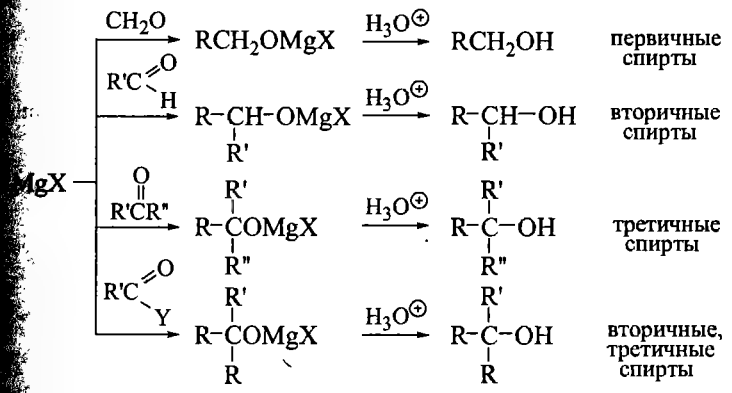


циклогексанон циклогексанол



изобутиловый спирт

Металлорганические соединения, в основном магний- и литийорганические, при взаимодействии с альдегидами, кетонами, производными карбоновых кислот позволяют легко получать первичные, вторичные, третичные спирты с удлинением углеродной цепи. Более подробно эти реакции будут рассмотрены в соответствующих главах.



где Y = Hal, OR, NH_2, NR_2, OCOR; R, R′, R″ = H, алкил, арил

8. Экологическое послесловие

Уменьшение отрицательных экологических последствий производства спиртов и фенолов достигается переходом на более безвредные технологии, в частности, на окислительные, которые позволяют резко снизить объем сточных вод рассольного типа и газовые выбросы, особенно галогеноводородов. Мероприятия по утилизации газовых

выбросов и нейтрализации сточных вод — стандартные, общие для обычных химических производств.

Возрастающие объемы производства и применение токсичного метилового спирта, в том числе в перспективе в качестве топлива или добавок к топливу транспортных средств, делают еще более актуальной проблему химической грамотности населения. Роль и значение химических знаний, учителя химии в школе будут все больше возрастать, в том числе и в связи с проблемой алкоголизма в нашей стране.

Экологические проблемы коксохимического производства, одного из источников фенолов, и пути уменьшения его вредных последствий рассмотрены в разделе ароматических углеводородов.

Задачи и упражнения

1. Укажите строение и название *всех* изомерных спиртов состава $C_6H_{11}OH$.

2. Расположите в порядке увеличения кислотности следующие кислоты: этанол, трибромэтанол, фенол, 2,4-дихлорфенол, *п*-крезол.

3. Объясните образование бутен-2-ола-1 из 3-хлорбутена-1 при его гидролизе.

4. Какие продукты образуются в реакциях, объясните почему:

а) $CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH=CHCH_2CH_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow$

б) $\overset{Cl}{|}$
$CH_3CHCH=CHCH_2CH_2Cl + C_2H_5ONa \xrightarrow{t^o}$

5. Как можно получить следующие спирты, используя реактив Гриньяра?

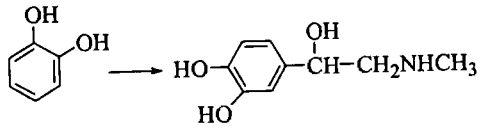
а) $CH_3C(=O)H \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-OH$

б) $CH_3-C(=O)Cl \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2CH_3$

6. Синтезируйте из пропена:
   а) ацетон;
   б) метилэтилкетон $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$;
   в) изобутиловый спирт;
   г) 2-бром-3-метилбутан.

7. Получите из фенола и уксусной кислоты гербицид 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота), 2,4-дихлорфенилацетат.

8. Осуществите синтез адреналина из пирокатехина:

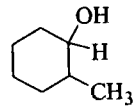


адреналин

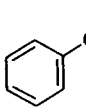
9. Как с помощью химических реакций отличить друг от друга:
   а) пропанол-1 и фенол;
   б) пропанол-1 и пропанол-2;
   в) этанол и пропен;
   г) аллиловый спирт и глицерин;
   д) глицерин и фенол.

10. Осуществите превращения:

а) $CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} A \xrightarrow{HBr} Б \xrightarrow{CH_3ONa} В$

б)  $\xrightarrow[25\ ^oC]{H_2SO_4}$ А $\xrightarrow{150\ ^oC}$ Б $\xrightarrow[H_2O]{KMnO_4}$ В $\xrightarrow[NaOH]{CuSO_4}$ Г

в) $\xrightarrow[H_3PO_4]{CH_3CH_2CH_2OH}$ А $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2}$ Б $\xrightarrow[300\ ^oC]{H_2O\ (NaOH)}$ В $\xrightarrow{Na}$ Г $\xrightarrow{CH_3Br}$ Д

г)  $\xrightarrow[SO_3]{H_2SO_4}$ А $\xrightarrow[t^o]{NaOH}$ Б $\xrightarrow{Br_2(H_2O)}$ В $\xrightarrow{CH_3C(=O)Cl}$ Г

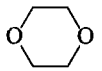
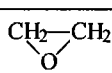
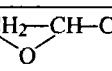
XVIII. Простые эфиры

Простые эфиры получаются при замещении водорода гидроксильной группы спиртов или фенолов на углеводородный радикал и подразделяются на простые эфиры с открытой цепью, циклические, насыщенные, ненасыщенные, ароматические и т. д.

Неспособность молекул простых эфиров образовывать водородные связи делает эти соединения более легколетучими по сравнению со спиртами с близкой молекулярной массой (табл. 18-1, 17-2).

Таблица 18-1

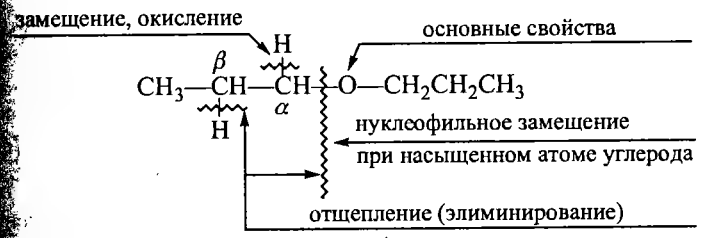
Физические свойства простых эфиров

Формула	Название	Молекулярная масса	Температура, °C		Растворимость в воде
			плавления	кипения	
$CH_3–O–CH_3$	Диметиловый эфир	46	–140	–24	3700 мл/100 г
$C_2H_5–O–C_2H_5$	Диэтиловый эфир	74	–116	35	7,5 г/100 г
н-$C_3H_7–O–C_3H_7$-*н*	Ди(*н*-пропиловый) эфир	100	–122	90	8 г/100 г
	Тетрагидрофуран	72	–108	66	Растворим
	Диоксан	88	12	101	Неограниченно
	Эпоксиэтан, окись этилена	44	–112	11	Неограниченно
	Эпоксипропан, окись пропилена	58	–112	34	Растворим

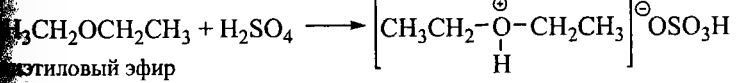
Однако в смесях с гидроксилсодержащими соединениями, в частности, с водой, простые эфиры образуют водородные связи за счет атома кислорода как донора пары электронов, поэтому низшие эфиры ограниченно растворимы в воде. Циклические простые эфиры, имея более доступный для сольватации атом кислорода, образуют более прочные водородные связи, поэтому они хорошо растворимы в воде.

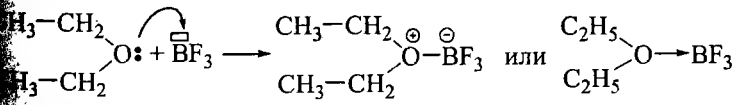
1. Химические свойства простых эфиров

В отличие от спиртов простые эфиры, не имея гидроксильного водорода, не проявляют кислотных свойств. Однако остальные типы реакций, характерные для спиртов, присущи и простым эфирам.



Основные свойства простых эфиров проявляются при действии сильных Н-кислот и кислот Льюиса, например:





диэтилэфират трехфтористого бора

Нуклеофильное замещение у простых эфиров идет еще труднее, чем у спиртов. Это объясняется тем, что группа $RO^{\ominus}$ является плохой уходящей группой. Однако в кислой среде в результате протонирования по кислороду она превращается в несколько лучшую уходящую группу $R\overset{\oplus}{O}H$ и нуклеофильное замещение становится возможным. Природа углеводородного радикала определяет в таких случаях, какой из механизмов — S_N1 или S_N2 — реализуется, причем закономерности здесь такие же, как в случае алкилгалогенидов. В качестве кислот, катализирующих реакции нуклеофильного замещения простых эфиров, обычно используют HI, H_2SO_4, HBr.

$$\underset{\text{метилфениловый эфир (анизол)}}{C_6H_5OCH_3} + HI \longrightarrow \left[C_6H_5\overset{\oplus}{O}(H)CH_3\right]I^{\ominus} \xrightarrow{S_N2} \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + CH_3I$$

$$\left[C_6H_5\overset{\oplus}{O}(H)CH_3\right]I^{\ominus} \xrightarrow{\times} C_6H_5I + CH_3OH$$

В данном случае образуется исключительно фенол, так как связь C_{sp^2}–O прочнее по сравнению с C_{sp^3}–O (см. табл. 17-3), и последняя разрывается легче.

$$(CH_3)_3C-O-CH_2CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_3C-\overset{\oplus}{O}(H)CH_2CH_3 \xrightarrow[S_N1]{\text{медленно}}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}}$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}} + {}^{\ominus}OSO_3H \rightleftharpoons CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OSO_3H$$

трет-бутилсерная кислота

Отщепление (элиминирование) для простых эфиров, аналогично спиртам, можно осуществить действием сильных кислот, в частности, серной кислоты.

$$(CH_3)_3C-O-C(CH_3)_3 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C-\overset{\oplus}{O}(H)-C(CH_3)_3 \overset{E1}{\rightleftharpoons}$$

(*трет*-бутиловый) эфир

$$\rightleftharpoons (CH_3)_3COH + CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}}$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{\oplus}}} \overset{HSO_4^{\ominus}}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}=CH_2 + H_2SO_4$$

изобутилен

ции простых эфиров *E*2 типа можно осуществить действием очень сильных оснований, в частности, алкилпроизных щелочных металлов.

$$CH_3\overset{\ominus}{C}H_2\overset{\oplus}{N}a + CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow OC_2H_5 \xrightarrow{E2}$$

$$\rightarrow \left[CH_3CH_2^{\delta\ominus}\cdots H \quad CH_2\cdots CH_2\cdots OC_2H_5^{\delta\ominus}\right]^{\neq} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 + NaOC_2H_5$$

Окисление простых эфиров идет легко по C_α–H связи е кислородом воздуха ***на свету***, поэтому их, например, тиловый (серный) эфир, хранят в темных (светонепроаемых) емкостях.

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} O_2^*$$

триплетный кислород — синглетный кислород

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + O_2^* \longrightarrow CH_3-CH(OO{\cdot})-OCH_2CH_3$$

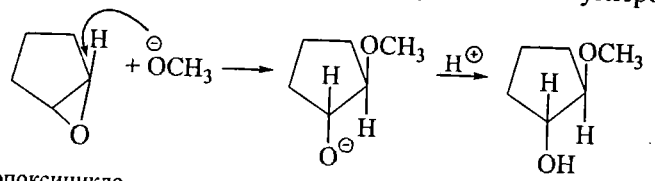
гидропероксид диэтилового эфира

Работа с простыми эфирами, не освобожденными от перекисей, требует особой осторожности. Остаток после перегонки может содержать опасные в отношении взрыва концентрации перекисей! Например, ***эфир нельзя перегонять досуха***! Эфиры, очищенные от перекисей, хранят, как правило, над металлическим натрием или гидридом кальция.

18.2. Циклические простые эфиры

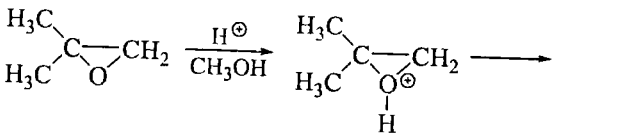
Эпоксиэтан (окись этилена). Простейший циклический простой эфир — эпоксиэтан — легко вступает в реакции с раскрытием напряженного трехчленного цикла.

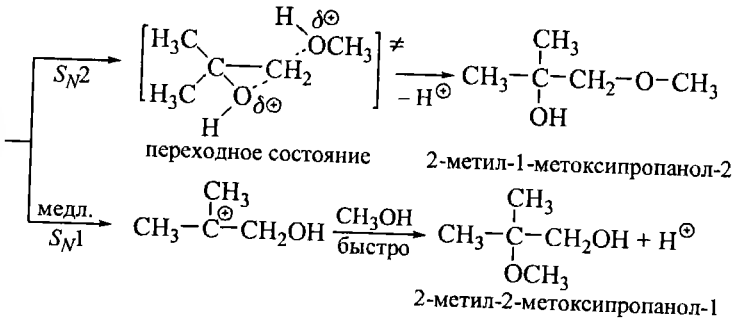
Такие реакции идут в кислой и щелочной средах по S_N2 и S_N1 механизмам. В нейтральной и щелочной средах раскрытие цикла осуществляется исключительно по S_N2 типу, с обращением конфигурации при атакуемом атоме углерода:



эпоксициклопентан — *транс*-2-метоксициклопентанол

В кислой среде реакции могут идти по S_N2 и S_N1 типам:



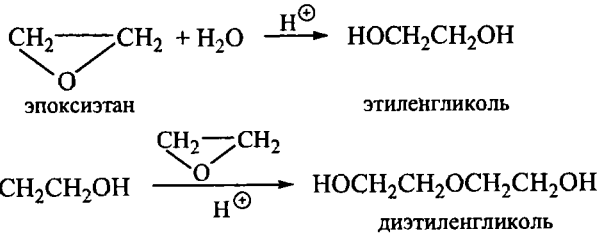


переходное состояние — 2-метил-1-метоксипропанол-2

2-метил-2-метоксипропанол-1

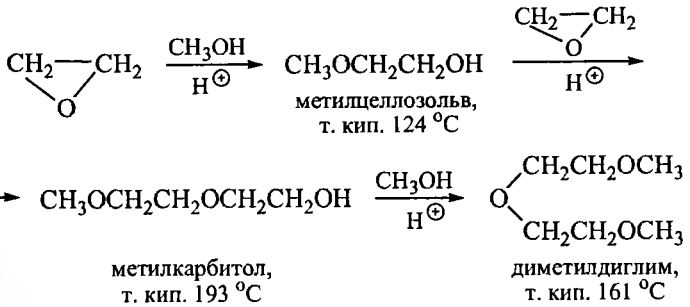
В качестве нуклеофильных реагентов, раскрывающих л, могут выступать самые разнообразные соединения.

Гидролиз эпоксиэтана дает этиленгликоль, взаимодей- ие которого с еще одной молекулой эпоксиэтана приво- к диэтиленгликолю.



эпоксиэтан — этиленгликоль — диэтиленгликоль

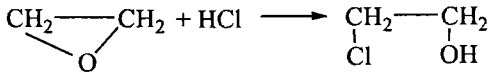
Спирты взаимодействуют с эпоксиэтаном с образова- ем смеси моно- и диэфиров этиленгликоля и диэтилен- иколя, которые находят широкое применение в качестве красных высококипящих растворителей, незамерзаю- х охлаждающих смесей для автомобилей (антифризы). ***еллозольвы*** — моноэфиры этиленгликоля, ***карбитолы*** — оноэфиры диэтиленгликоля, ***полиглимы*** — диэфиры ди- риэтиленгликоля (диглим и триглим).



метилцеллозольв, т. кип. 124 °C

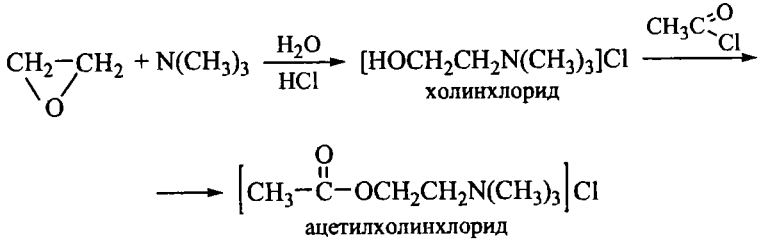
метилкарбитол, т. кип. 193 °C — диметилдиглим, т. кип. 161 °C

Галогеноводороды образуют при взаимодействии с эпо- этаном галогенгидрины, которые применяются в качест- растворителей эфиров целлюлозы, β-оксиэтилирующего нта.

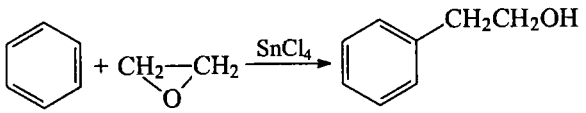


этиленхлоргидрин

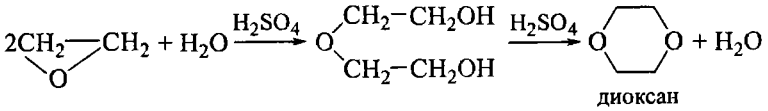
Амины при взаимодействии с окисью этилена очень легко образуют β-оксиэтильные производные, обладающие высокой физиологической активностью. Например, ацетилхолин резко понижает кровяное давление и энергично усиливает перистальтику кишечника.



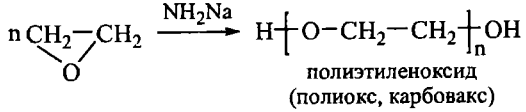
Ароматические углеводороды алкилируются окисью этилена в присутствии кислот Льюиса. Так получают, например, β-фенилэтиловый спирт, обладающий запахом розы и широко применяемый в парфюмерии.



Димеризация. При нагревании окиси этилена с разбавленной H_2SO_4 образуется диоксан.

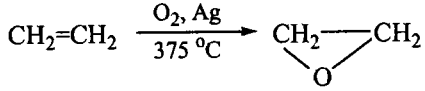


Полимеризация. Эпоксиэтан под действием амида натрия или триизобутилалюминия (ТИБА) в результате полимеризации образует полиэтиленоксид.



Полимеры с молекулярной массой выше 1 млн приме- в качестве флотореагентов, коагуляторов, загустите- для латексов, агентов, снижающих гидродинамическое ротивление в воде, водных растворах. Низкомолекуляр- полиэтиленоксид (желеобразный) является основой леднего поколения косметических композиций [80].

Получают эпоксиэтан в промышленности в настоящее я окислением этилена над серебряным катализатором:



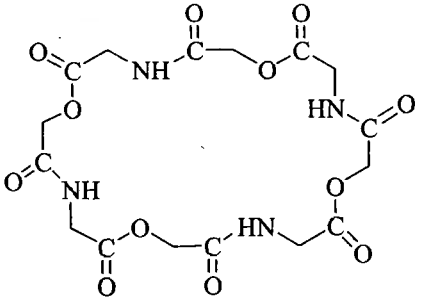
Окислению подвергается на самом деле смесь алкенов: лена, пропилена, бутиленов. Смесь окисей алкенов да- разделяют ректификацией.

3. Макроциклические простые эфиры (краун-эфиры)

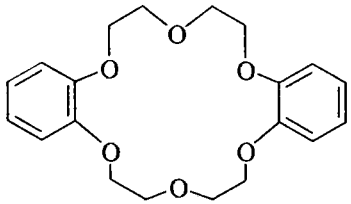
Открытие (в 1955 г.) и расшифровка структуры (в 1963 г.) биотика *валиномицина* (Ю. А. Овчинников) стимулиро- работы по исследованию макроциклических мембра- ктивных комплексов, или ионофоров. Такие соединения зуют комплексные соединения с катионами в растворах пособны переносить связанный катион через биологиче- мембраны [81, с. 570].

В качестве подобных макроциклических мембраноак- ных комплексов могли бы выступать более простые по внению с валиномицином соединения, имеющие в мак- икле атомы со свободной парой электронов, в первую редь кислород и азот.

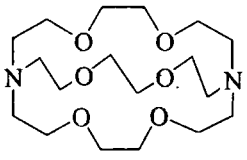
Чарльз Педерсен в 1967 г., Жан-Мария Лен в 1969 г. тезировали макроциклические простые эфиры (краун- ры) и бициклические простые эфиры с атомами азота в овах моста (криптанды), примеры которых приводятся же.



валиномицин



дибензо-18-краун-6



криптанд-222

Особенностью валиномицина, краун-эфиров, криптандов, порфиринов (в геме гемоглобина крови) и др. является их способность образовывать соединения включения с малыми молекулами, например, CO, CO_2, O_2, или связывать последние, а также катионы, например, $K^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} и т. д. Селективность по отношению к катиону и устойчивость образующихся комплексов зависят от множества параметров, в том числе от:

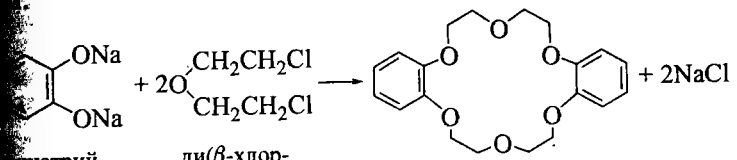
- относительных размеров катиона и полости макроцикла;
- характера мест связывания в макроцикле;
- типа и зарядов катионов;
- типа донорных атомов в макроцикле (O, N, S, P и др.);
- вида заместителей в макроцикле;
- характера растворителя.

Например, 18-краун-6 образует наиболее прочные комплексы с $K^{\oplus}$ и Ba^{2+}, атомные радиусы которых наилучшим

зом соответствуют размерам внутримолекулярной по-
ти макроцикла.

Образование комплексов макроциклов с катионами
ни образованию соединений включения (клатратов)
ых нейтральных молекул («гость») полостями молекул
яев» (например, декстринами).

Из разнообразных методов синтеза краун-эфиров при-
м пример одного из них, разработанного Ч. Педерсе-



натрий
катехин

ди(β-хлор-
этиловый эфир)

дибензо-18-краун-6

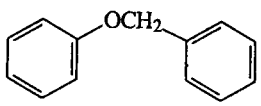
Области применения краун-эфиров весьма разнообраз-
среди них отметим:

- разделение экстракцией, например, солей щелочных и щелочно-земельных металлов;
- применение в сорбционных и хроматографических методах анализа;
- применение в ионоселективных электродах;
- солюбилизацию (повышение растворимости) труднорастворимых солей в малополярных органических растворителях и повышение реакционной способности реагентов;
- моделирование биохимических процессов, биокаталитических свойств;
- создание эффективных лекарственных средств, выведение из организма радиоактивных изотопов (стронция-85, свинца, радия-224, кадмия и др.);
- обезвреживание и очистка сточных вод и т. д.

Химия краун-эфиров [81] и других макроциклических
нофоров в настоящее время бурно развивается благодаря
ботам Ч. Педерсена, Ж.-М. Лена и Д. Крама (Нобелев-
я премия 1987 г.).

Задачи и упражнения

1. Реакция Вильямсона (см. главу XVI) удобна для получения простых эфиров. Синтезируйте, используя эту реакцию:

а) $CH_3CH_2O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2-CH_3$ б) 

2. Расположите в ряд увеличения основности следующие основания:

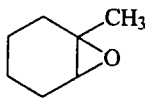
CH_3-O-CH_3, $C_6H_5-O-CH_3$, $C_6H_5-O-C_6H_5$, CH_3OH, CH_3CH_2ONa.

3. Эпокиси — трехчленные циклические простые эфиры — препаративно получают реакцией Н. А. Прилежаева действием на алкены надуксусной кислотой ($CH_3C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O-OH}{\lessgtr}}$) (*цис*-присоединение) или из галогенгидринов в присутствии оснований (внутримолекулярное S_N2 замещение). Приведите механизмы реакций получения окиси пропилена этими методами.

4. Какие продукты образуются в реакциях:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown}{CH}}-CH_2 + CH_3O^{\ominus} \longrightarrow$

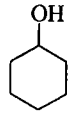
б) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[H_2O]{Na_2CO_3}$

в)  $+ C_2H_5OH \xrightarrow{H^{\oplus}}$

г) $HOCH_2CH_2NH_2 + \underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown}{CH_2}}-CH_2 \longrightarrow$

5. Осуществите превращения:

а) $CH_3CH_2OH \longrightarrow O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}O$

б)  $\xrightarrow[t^{\circ}]{\text{конц. } H_2SO_4}$ А $\xrightarrow{HOCl}$ Б $\xrightarrow{NaOH}$ В $\xrightarrow[H^{\oplus}]{C_2H_5OH}$ Г $\xrightarrow{C_2H_5Na}$ Д

в) $CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2-O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2OH$

IX. Альдегиды и кетоны

Большая группа органических соединений содержит рбонильную группу $>C=O$. Если карбонильный углерод язан только с атомом водорода или углеводородными ракалами, то такие соединения относят к альдегидам или тонам и в целом могут быть названы карбонильными соинениями.

$R-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}$ альдегид $R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R$ кетон

зависимости от природы R различают альдегиды и кены предельные, непредельные, ароматические.

$CH_3CH_2-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}$ пропаналь, опионовый альдегид

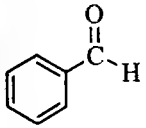
$CH_3CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$ пентанон-3, диэтилкетон

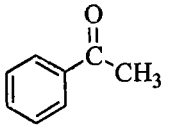
предельные

$CH_2=CH-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}$ пропеналь, акролеин

$CH_2=CH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$ пентен-1-он-3, этилвинилкетон

непредельные

 бензальдегид

 метилфенилкетон, ацетофенон

ароматические

19.1. Физические свойства альдегидов и кетонов

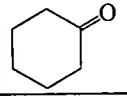
За исключением газообразного формальдегида низшие альдегиды и кетоны являются жидкостями, температуры кипения которых ниже, чем у соответствующих им спиртов, так как молекулы карбонильных соединений не могут образовывать водородные связи между собой, но выше, чем у углеводородов, вследствие диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий (табл. 19-1).

Таблица 19-1

Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Формула	Название	Молекулярная масса	Температура, °С		Растворимость в воде
			плавления	кипения	
1	2	3	4	5	6
$H_2C{=}O$	Формальдегид (муравьиный альдегид)	30	–92	–21	Хорошо
$CH_3{-}C(=O){-}H$	Этаналь (уксусный альдегид)	44	–123	21	Неограниченно
$CH_3CH_2{-}C(=O){-}H$	Пропаналь (пропионовый альдегид)	58	–81	49	20 г/100 г
$CH_3CH_2CH_2{-}C(=O){-}H$	Бутаналь (масляный альдегид)	72	–99	76	3,7 г/100 г
$CH_2{=}CH{-}C(=O){-}H$	Пропеналь (акролеин)	56	–87	52	40 г/100 г
$CH_3CH{=}CH{-}C(=O){-}H$	Бутен-2-аль (кротоновый альдегид)	70	–69	102	18 г/100 г
$C_6H_5{-}C(=O){-}H$	Бензальдегид	106	–26	179	Нерастворим

Окончание таблицы 19-1

1	2	3	4	5	6
$C_6H_5CH{=}CH{-}C(=O){-}H$	Коричный альдегид	132	–7	252	Нерастворим
$CH_3{-}C(=O){-}CH_3$	Ацетон (диметилкетон)	58	–95	56	Неограниченно
$CH_3CH_2{-}C(=O){-}CH_3$	Бутанон (метилэтилкетон)	72	–86	80	Хорошо
$C_6H_5{-}C(=O){-}CH_3$	Ацетофенон (метилфенилкетон)	120	20	202	Нерастворим
$C_6H_5{-}C(=O){-}C_6H_5$	Бензофенон (дифенилкетон)	182	49	305	Нерастворим
	Циклогексанон	98	–31	157	Растворим

Способность полярных молекул альдегидов и кетонов образовывать водородные связи с водой объясняет их растворимость в воде. Удлинение углеводородного радикала увеличивает гидрофобность, приводит к снижению растворимости в воде и, в конце концов, — к нерастворимости.

Растворимость в воде и высокая растворяющая способность по отношению к неполярным и слабополярным органическим веществам делает низшие кетоны (ацетон, бутанон) удобными растворителями, но их применение в этом качестве для проведения химических реакций ограничено высокой реакционной способностью последних.

19.2. Особенности строения альдегидов и кетонов

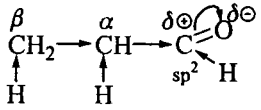
Высокополярная карбонильная группа в альдегидах и кетонах оказывает существенное влияние на связи, примы-

Таблица 19-2

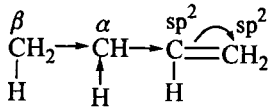
Энергии связей в пропанале и бутене-1

Пропаналь		Бутен-1	
Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
C=O	736	C=C	610
$C–O_\sigma$	358	$C–C_\sigma$	345
$C–O_\pi$	378	$C–C_\pi$	264
$C_{sp^2}–H$	368	$C_{sp^2}–H$	439
$C_\alpha–H$	385	$C_\alpha–H$	326
$C_\beta–H$	406	$C_\beta–H$	406

кающие к ней. Сравним это влияние с влиянием двойной связи на примере пропаналя и бутена-1 (табл. 19-2).



пропаналь



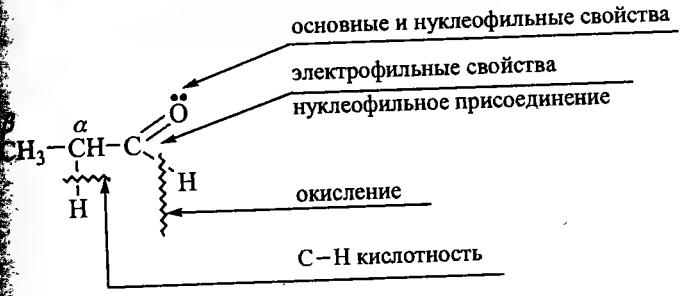
бутен-1

Бóльшая прочность связи C=O по сравнению с $>C=C<$ должна привести к уменьшению ***константы равновесия*** реакций присоединения по этой связи по сравнению с C=C связью. Высокая полярность карбонильной связи проявляется, во-первых, в высоком дипольном моменте, порядка 2,7 Д, во-вторых, в склонности к гетеролитическим реакциям.

Связи C_α–H у альдегидов и кетонов менее прочны по сравнению с C_β–H и, по аналогии с алкенами, реакции замещения по этой связи у альдегидов и кетонов должны идти явно легче.

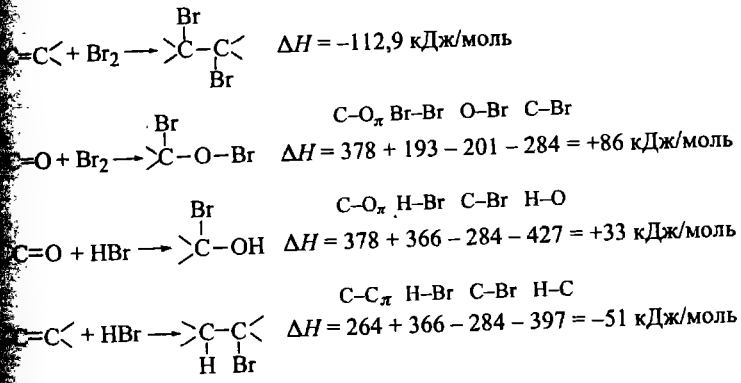
19.3. Химические свойства альдегидов и кетонов

Особенности строения, типы химических связей альдегидов и кетонов позволяют легко прогнозировать основные типы их химических реакций.



3.1. Реакции присоединения

Сравним хорошо известные реакции электрофильного исоединения к алкенам с возможным присоединением ектрофилов по карбонильной группе альдегидов или ке-нов.



равнение показывает ***термодинамическую невыгод-ость реакций электрофильного присоединения по кар-онильной группе***. Альтернативой этим реакциям может ыть ***нуклеофильное присоединение по карбонильной уппе***.

Нуклеофилы, присоединяющиеся по карбонильной уппе, классифицируются следующим образом.

Галогенцентрированные — PCl_5, PBr_5.

Кислород- и ***сероцентрированные*** — вода (HÖH), спирты (RÖH), альдегиды, кетоны ($R-C^{=\ddot{O}}_{H(R)}$), карбоновые кислоты и их производные (RCOÖH, $(RCO)_2\ddot{O}$), меркаптаны (R–S̈H), бисульфит натрия ($NaH\ddot{S}O_3$).

Азотцентрированные — $\ddot{N}H_3$, амины ($R\ddot{N}H_2$, $R_2\ddot{N}H$), гидроксиламин ($\ddot{N}H_2OH$), гидразин ($\ddot{N}H_2\ddot{N}H_2$), замещенные гидразины ($RNH\ddot{N}H_2$, где R = C_6H_5, 2,4-динитрофенил), семикарбазид ($\ddot{N}H_2NHC(=O)NH_2$), тиосемикарбазид ($\ddot{N}H_2NHC(=S)NH_2$) и др.

Углеродцентрированные нуклеофилы являются карбанионами, так как углерод в обычных органических соединениях не имеет свободной неподеленной электронной пары. Карбанионы образуются в результате отрыва протона от С–Н кислот. Нуклеофилами этого типа в реакциях альдегидов и кетонов по карбонильной группе являются, например, синильная кислота (H–CN), алкины (H–C≡R), альдегиды и кетоны ($R\overset{\alpha}{C}HC^{=O}_{H(R')}$), производные карбоновых кислот ($R\overset{\alpha}{C}HC^{=O}_{X}$, где X = OR, OCR и др.), соединения, содержащие фрагменты типа $O=C-\underset{H}{C}-C=O$ (ацетилацетон, ацетоуксусный, малоновый эфиры и т. п.), нитроалканы ($R\overset{\alpha}{C}HNO_2$) и др. Сильными нуклеофилами являются металлорганические соединения.

3.1.1. Реакции с азотцентрированными нуклеофилами

В качестве типичной реакции этого вида рассмотрим взаимодействие ацетальдегида с гидроксиламином. Реакция катализируется кислотами.

В кислой среде протонированию подвергаются одновременно субстрат и реагент, но степень протонирования гидроксиламина много больше, так как его основность значительно выше по сравнению с уксусным альдегидом, и он как нуклеофил выводится из реакции. Альдегид протонируется, а следовательно, как электрофил активируется очень малой степени.

$$CH_3-C^{=O}_{H} + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-C^{\oplus}_{H}(OH) \longleftrightarrow CH_3-C^{=\overset{\oplus}{O}H}_{H}$$

$$NH_2OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons \overset{\oplus}{N}H_3OH$$

Почему же реакция все-таки идет? Дело, видимо, в том, что тех концентраций свободного гидроксиламина и протонированного уксусного альдегида, которые присутствуют в равновесной системе, достаточно для образования продукта присоединения А и установления равновесия:

$$CH_3-C^{\oplus}_{H}(OH) \rightleftharpoons CH_3-C^{=\overset{\oplus}{O}H}_{H} + NH_2OH \rightleftharpoons CH_3-C^{(OH)(\overset{\oplus}{N}H_2OH)}_{H}$$

Неустойчивый интермедиат А в результате реакции дегидратации превращается далее в стабильный оксим уксусного альдегида.

$$CH_3-C^{(OH)(\overset{\oplus}{N}H_2OH)}_{H} \rightleftharpoons CH_3-C^{(\ddot{O}H)(NHOH)}_{H} + H^{\oplus} \rightleftharpoons$$

A

$$\rightleftharpoons CH_3-C^{(H-\overset{\oplus}{O}-H)(NHOH)}_{H} \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3-C^{(\overset{\oplus}{})(NHOH)}_{H} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3-CH=\overset{\oplus}{N}HOH \rightleftharpoons \underset{\text{оксим уксусного альдегида}}{CH_3CH=N-OH} + H^{\oplus}$$

Тепловой эффект реакции

$$CH_3CHO + NH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH=N-OH + H_2O$$

оценочно составляет $\Delta H = -43$ кДж/моль, то есть константа равновесия реакции достаточно мала, реакция обратима.

Скорость реакции образования оксима согласно кинетическим измерениям равна:

$$V = k\,[H^{\oplus}]\,[CH_3C(=O)H]\,[NH_2OH].$$

Влияние pH среды на концентрации $CH_3\overset{\oplus}{C}(OH)H$ и NH_2OH, а также скорость реакции уксусного альдегида с гидроксиламином имеет вид, показанный на рис. 19.1.

В рассматриваемой реакции в зависимости от pH происходит изменение лимитирующей стадии. Если в слабо- и умеренно кислых средах (pH = 3–7) скорость этой реакции зависит от стадии дегидратации интермедиата, которая катализируется кислотой и равновесие в которой смещено

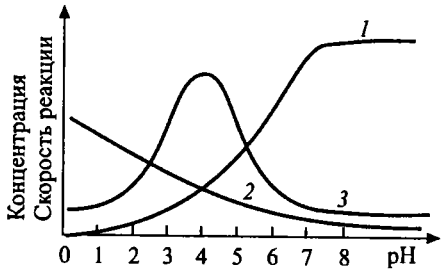


Рис. 19.1. Влияние pH на концентрации и NH_2OH, скорость реакции уксусного альдегида с гидроксиламином:

1 — концентрация NH_2OH; *2* — концентрация $CH_3\overset{\oplus}{C}(OH)H$;

3 — скорость реакции образования оксима

раво, то в существенно кислых средах (pH = 1–3) лими-рующей может стать стадия образования продукта при-единения.

Можно сделать некоторые выводы для реакций альде-ов и кетонов с азотцентрированными нуклеофилами:

- реакция катализируется кислотами, оптимальный ди-апазон pH — в пределах 3–5, зависимость скорости реакции от pH носит «колоколообразный» характер;
- реакция многостадийная, ***обратимая***;
- лимитирующей является стадия образования продук-та присоединения (A) или реакция дегидратации ин-термедиата в зависимости от pH среды;
- дальнейшее превращение продукта присоединения в кислой среде при наличии у азота водорода идет путем отщепления воды и образования C=N связи.

В целом механизм реакции нуклеофильного присоеди-ния к карбонильной группе можно представить следую-им образом (его особенностью является обратимость ждой стадии и всего многостадийного процесса):

$$>C=O + HA \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} >\overset{\oplus}{C}-OH + A^{\ominus}$$

$$>\overset{\oplus}{C}-OH + :BH \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} >C(OH)-\overset{\oplus}{B}H$$

$$>C(CH)-\overset{\oplus}{B}H + A^{\ominus} \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} >C(OH)-B + AH$$

Типичные реакции с азотцентрированными нуклеофи-ми и особенности образующихся продуктов приведены абл. 19-3.

3.1.2. Реакции с кислородцентрированными нуклеофилами

Гидратация. Присоединение воды к альдегидам и ке-онам приводит к *гем*-диолам, которые, в свою очередь,

Таблица 19-3

Реакции альдегидов и кетонов с азотцентрированными нуклеофилами

Реагент	Продукт реакции	Класс и название продукта реакции	Свойства, применение продукта реакции
NH_3	CH_3–CH=NH	Имины, имин уксусного альдегида	Неустойчивы, полимеризуются
R–NH_2 (амин)	CH_3–CH=N–R	Замещенные имины, замещенный имин уксусного альдегида	Алифатические имины неустойчивы, имины ароматических альдегидов и ароматических аминов (шиффовы основания) устойчивы
NH_2OH (гидроксиламин)	CH_3–CH=N–OH	Оксимы, оксим уксусного альдегида	Кристаллические устойчивые продукты, применяют для идентификации альдегидов и кетонов и в синтезах
$RNHNH_2$ (замещенный гидразин)	CH_3CH=N–NHR	Замещенные гидразоны, замещенный гидразон уксусного альдегида	Кристаллические устойчивые продукты, применяют для идентификации альдегидов и кетонов и в синтезах
NH_2–NH_2 (гидразин)	CH_3–CH=N–NH_2	Гидразоны, гидразон уксусного альдегида	Кристаллические устойчивые продукты, применяют для идентификации альдегидов и кетонов и в синтезах
NH_2NHCNH_2 (семикарбазид)	CH_3CH=N–NH–CNH_2	Семикарбазоны, семикарбазон уксусного альдегида	Кристаллические устойчивые продукты, применяют для идентификации альдегидов и кетонов
NH_2NHCNH_2 (тиосемикарбазид)	CH_3CH=N–NHCNH_2	Тиосемикарбазоны, тиосемикарбазон уксусного альдегида	Кристаллические устойчивые продукты, применяют для идентификации альдегидов и кетонов

Таблица 19-4

Содержание гидратов альдегидов и кетонов

рбонильное оединение	Содержание гидрата в водных растворах при pH = 7, %	Карбонильное соединение	Содержание гидрата в водных растворах при pH = 7, %
H_2C=O	100	$F_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CF_3$	100
CH_3CHO	58	CCl_3CHO	100
$\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	Очень мало	C_6H_5CHO	Очень мало

дегидратации образуют вновь альдегиды или кетоны. ложение равновесия зависит от стерических и электрон- эффектов. Электроноакцепторные группы смещают новесие в сторону образования диолов (табл. 19-4), ус- яя прямую реакцию за счет увеличения электрофиль- ти карбонильного углерода.

гем-диол

В 40%-ном растворе формальдегида в воде, называе- *формалином*, который используют для хранения био- ических препаратов, содержится 100% гидрата. Приме- кристаллического гидрата служит хлоральгидрат пл. 57 °С), который применяется в медицине как успо- вающее и снотворное средство.

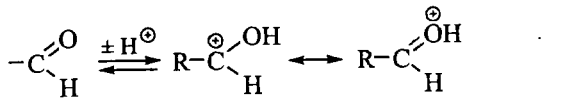
трихлоруксусный альдегид (хлораль)

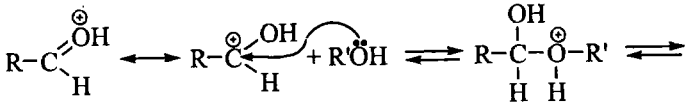
хлоральгидрат

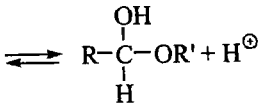
Присоединение спиртов. Спирты в результате присое- нения к альдегидам и кетонам образуют с одной моле-

кулой спирта неустойчивые полуацетали и полукетали, с двумя — устойчивые ацетали и кетали. Реакции образования полуацеталей катализируются кислотами и основаниями.

Кислотный катализ.

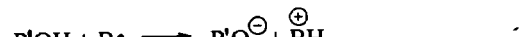


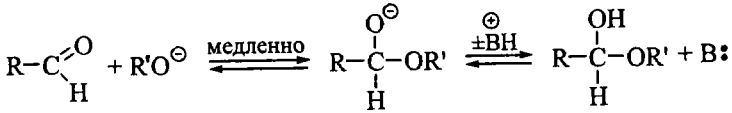




полуацеталь

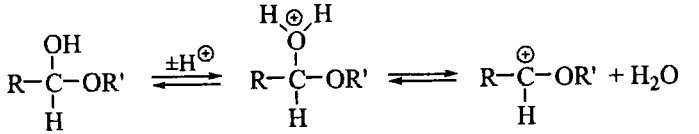
Основный катализ.

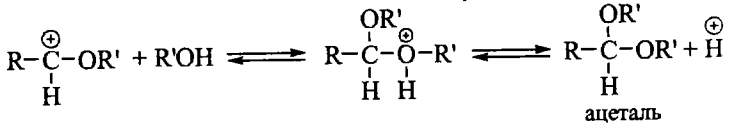




полуацеталь

Ацетали образуются при действии избытка спирта ***только в кислой среде***. Обратная ***реакция гидролиза ацеталей*** тоже ***катализируется кислотами***.

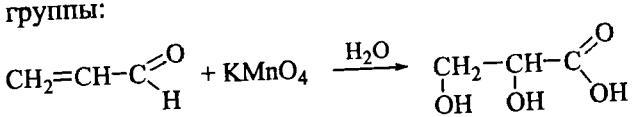




ацеталь

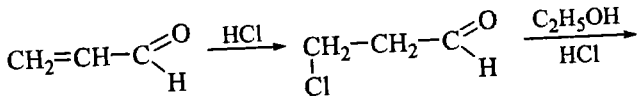
При щелочном гидролизе уходящая группа ($RO^{\ominus}$) является очень плохой, и реакция невозможна. Это свойство — устойчивость ацеталей в щелочной среде — используется, когда необходимо защитить карбонильную группу. Защита той или иной функциональной группы (в аминах, спиртах, фенолах, олефинах, меркаптанах, С–Н-кислотах и др.) — очень важная задача в органическом синтезе (глава XXII). Проиллюстрируем это на примере синтеза глицеринового альдегида из легкодоступного акролеина.

Действие перманганата калия непосредственно на акролеин приводит к окислению как $>C=C<$, так и альдегидной группы:

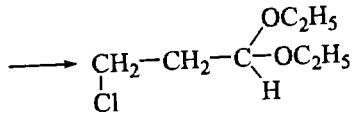


акролеин — глицериновая кислота

Поэтому необходима защита альдегидной группы, чего можно достичь переводом ее в ацеталь, например, действием этанола в присутствии хлороводорода.

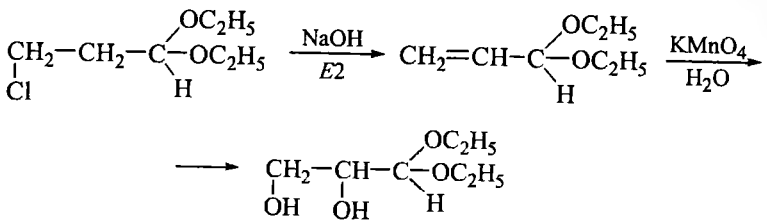


3-хлорпропаналь



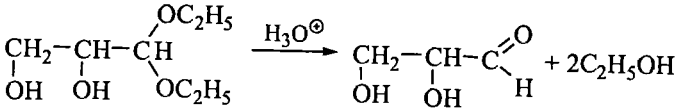
1,1-диэтокси-3-хлорпропан

Последний сразу присоединяется к двойной связи одновременно с образованием ацеталя. Ключевой стадией синтеза является регенерация двойной С=С связи в результате дегидрохлорирования щелочью с сохранением ацеталя, устойчивого в щелочной среде.



1,1-диэтокси-2,3-дигидроксипропан

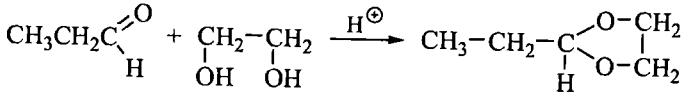
Кислотный гидролиз ацеталя в мягких условиях дает требуемый глицериновый альдегид:



2,3-дигидроксипропаналь,
глицериновый альдегид

Из-за пространственных затруднений кетоны при взаимодействии со спиртами образуют полукетали значительно труднее по сравнению с альдегидами, образующими полуацетали, особенно при объемных группах в кетоне или спирте.

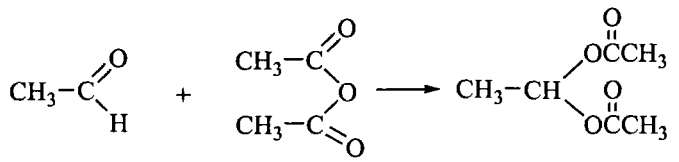
Для защиты карбонильной группы удобно применение гликолей, которые образуют циклические ацетали, например:



2-этил-1,3-диоксалан

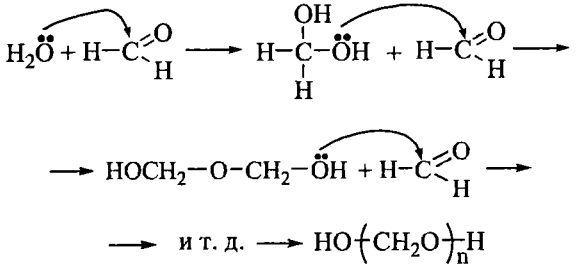
Это важно в первую очередь для кетонов, которые не склонны образовывать кетали при взаимодействии с обычными спиртами. Внутримолекулярное образование полуацеталей оксиальдегидами и оксикетонами характерно для углеводов, подробно об этом см. в главе XXIII.

Присоединение карбоновых кислот. Альдегиды по аналогии со спиртами могут присоединять карбоновые кислоты (лучше их ангидриды), образуя *ацилали*:



уксусный альдегид уксусный ангидрид этилидендиацетат

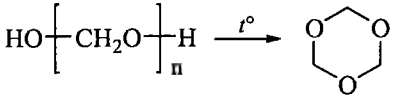
Полимеризация альдегидов. Низшие альдегиды (формальдегид, хуже — уксусный альдегид) способны к полимеризации, инициатором которой обычно является вода.



Характер полимерных продуктов зависит от условий реакции.

В водных растворах формальдегид образует олигомерные линейные полимеры. При упаривании такого раствора образуется твердый продукт, ***параформальдегид***, содержащий от 8 до 100 оксиметиленовых звеньев.

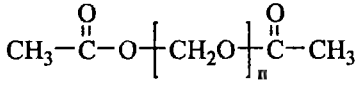
Вода, инициируя полимеризацию, одновременно разрушает полимер, гидролизуя его, поэтому в водных растворах получить высокомолекулярный полимер невозможно. Параформальдегид при нагревании, особенно с кислотами, разрушается, превращаясь в газообразный формальдегид, если это происходит в закрытом сосуде — в ***триоксан*** (т. пл. 64 °С, т. кип. 115 °С).



параформальдегид триоксан

Заманчивая идея получения высокомолекулярного ($n > 1000$) полимера из формальдегида привлекала многих известных химиков. Первым полиформальдегид описал еще А. М. Бутлеров в середине XIX века. Второе рождение полимер получил благодаря работам немецкого химика Г. Штаудингера, одного из основателей химии полимеров, выполнившего основные фундаментальные исследования по синтезу и свойствам высокомолекулярного полиформальдегида, в том числе и по химическим методам повышения его стабильности. Однако преодолеть огромные трудности с инженерным воплощением синтеза и наладить промышленный выпуск и переработку высокомолекулярного полиформальдегида удалось впервые только в 1959 году (фирма «Дюпон»).

В настоящее время полиформальдегид получают в виде гомополимера с концевыми гидроксигруппами, превращенными для предотвращения деполимеризации в простые или сложные эфиры (делрин, тенак), или сополимера формальдегида с 2,5–3,0% окиси этилена, 1,3-диоксолана ( ) и др. (целкон, СФД, хостаформ) с молекулярной массой 40–120 тыс.



полиформальдегид
(делрин, тенак)

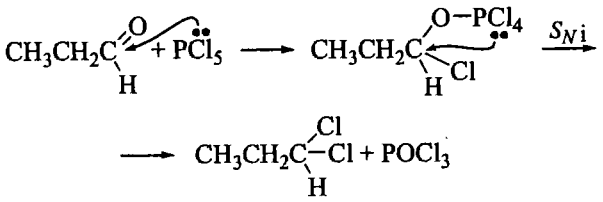
Полиформальдегид, как прекрасный конструкционный материал, находит все более широкое применение в машино-, приборостроении, для формования волокон.

19.3.1.3. Реакции с галогенцентрированными нуклеофилами

Галогенанионы являются слабыми нуклеофилами (хорошие уходящие группы), а HHal образуют с альдегидами и кетонами, как отмечалось выше, неустойчивые продукты присоединения, которые легко распадаются до исходных

рбонильных соединений, поэтому в реакции по карбо-льной группе альдегидов и кетонов участвуют другие га-генсодержащие агенты — галогенангидриды минераль-х кислот.

Альдегиды и кетоны при взаимодействии с PCl_5 или Br_5 образуют геминальные дигалогенуглеводороды через утримолекулярное нуклеофильное замещение.



1,1-дихлорпропан

9.3.1.4. Реакции с углеродцентрированными нуклеофилами

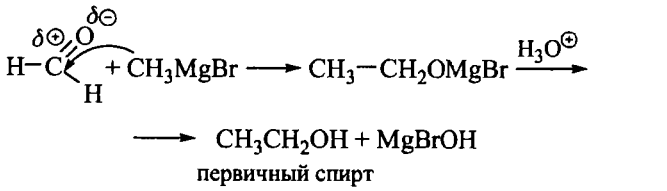
Реакции присоединения к альдегидам и кетонам, в ко-рых в качестве нуклеофильных реагентов выступают рбанионы, генерированные из С–Н-кислот или входящие состав металлорганических соединений, позволяют полу-ть новую С–С связь. Реакции такого типа часто назы-ют *реакциями конденсации*.

3.1.4.1. Реакции с *n*-нуклеофилами

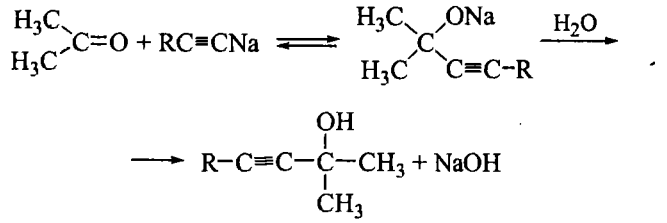
Карбанионы в реакциях с электрофильными субстрата-(альдегидами и кетонами) являются *n*-нуклеофилами оподеленная пара электронов атома углерода). В наибо-явной форме они представлены цианид анионом ($^{\ominus}CN$), еталлорганических соединениях, в частности, магний- и итийорганических, ацетиленидах магния, натрия и др.

Магний- и литийорганические соединения легко при-единяются к альдегидам и кетонам. Получаемые при том алкоголяты соответствующих металлов образуют пос-гидролиза первичные, вторичные или третичные спирты

и по этой причине широко используются в органическом синтезе.

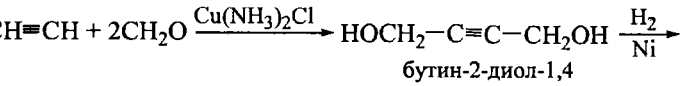


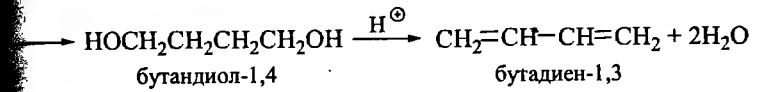
Алкины с тройной связью на конце углеродной цепи в присутствии амида натрия (можно с твердой щелочью, но хуже) с альдегидами (реакция Фаворского) образуют после гидролиза алкоголятов соответствующих металлов ацетиленовые спирты.



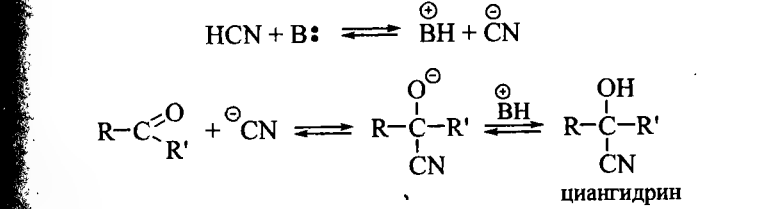
Альдегиды в этих условиях претерпевают в значительной степени альдольно-кротоновую конденсацию, поэтому образуют ацетиленовые спирты с плохими выходами. Исключение составляют альдегиды, не имеющие C_α–H связи, например, формальдегид.

Реакция используется для получения спиртов ацетиленового ряда. Один из промышленных методов получения бутадиена, необходимого для синтеза искусственного каучука, разработан Реппе и основан на реакции Фаворского.

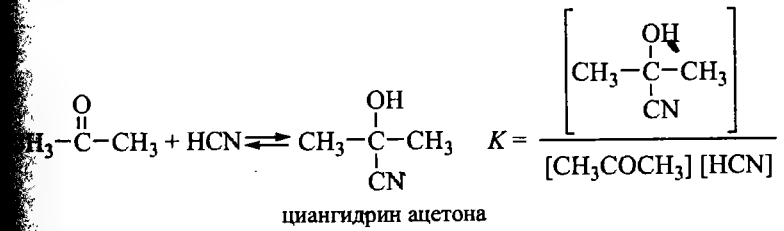




Образование циангидринов. Синильная кислота присоединяется по карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием *гем*-оксинитрилов или, иначе, циангидринов. Реакция катализируется основаниями, которые генерируют активный нуклеофил $^{\ominus}CN$ из слабой C–H кислоты HCN:



Например:



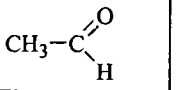
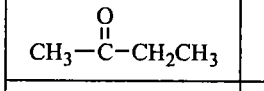
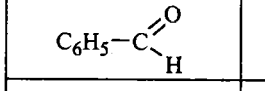
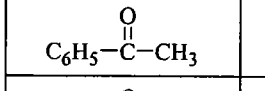
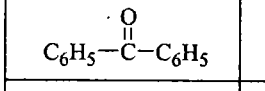
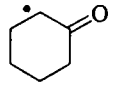
Константы равновесия реакций образования циангидринов приведены в табл. 19-5.

Из данных таблицы 19-5 видно, что алифатические альдегиды образуют циангидрины охотнее, чем кетоны, алифатические кетоны лучше, чем ароматические, что согласуется с большей электрофильностью первых субстратов по сравнению с последними.

Циангидрины встречаются в природе, например, амигдалин содержится в косточках миндаля, вишни, персика, сливы, и могут представлять опасность для здоровья, выделяя при гидролизе синильную кислоту (глава XXIII).

Таблица 19-5

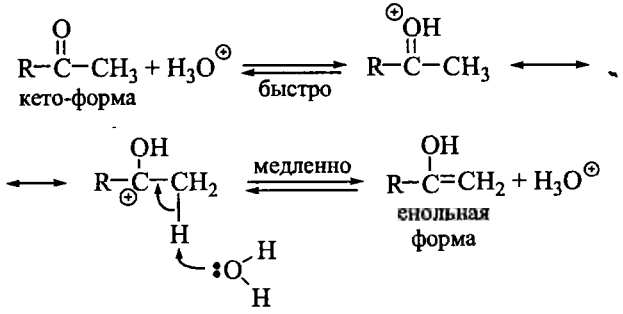
Константы равновесия реакций образования циангидринов

Карбонильное соединение	Константа равновесия, K	% циангидрина при равновесии
	Очень большая	~ 100
	37,7	85
	210	93
	0,8	34
	Очень малая	Очень мало
	10000	~ 100

19.3.1.4.2. Кето-енольная таутомерия

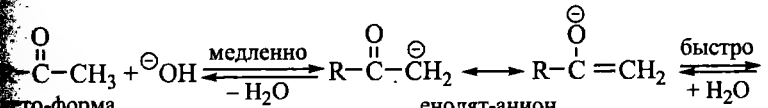
Реакции конденсации альдегидов и кетонов как электрофильных субстратов с углеродцентрированными нуклеофилами, генерированными из других молекул альдегидов и кетонов, β-дикарбонильных соединений, имеют свои отличительные особенности. Такого рода реакции катализируются кислотами и основаниями и протекают с промежуточным образованием енола или енолят-аниона. Этот один из важнейших типов таутомерии лежит в основе многих химических реакций альдегидов и кетонов, примеры которых приведены ниже. Переход от кето- к енольной форме — *енолизация* — катализируется кислотами и основаниями.

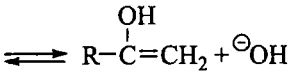
Кислотнокатализируемая енолизация протекает следующим образом:



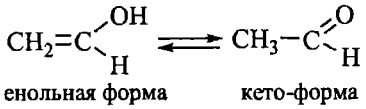
Образование протонированной формы карбонильного соединения облегчает отрыв α-атома водорода под действием основания, в роли которого в этом случае может выступать вода и подобные ей слабые основания.

Основнокатализируемая енолизация начинается с отрыва α-атома водорода, причем эта стадия является лимитирующей.





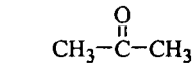
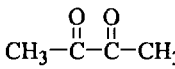
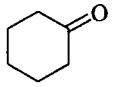
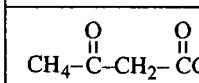
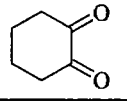
Содержание енольной формы в равновесной смеси зависит от строения альдегида или кетона.



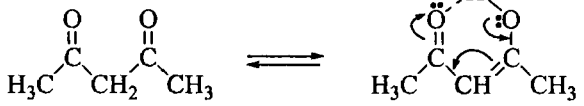
Если простые альдегиды и кетоны, например, ацетон, циклогексанон, в обычных условиях содержат енола менее

Таблица 19-6

Содержание енольной формы в чистой жидкости при равновесии

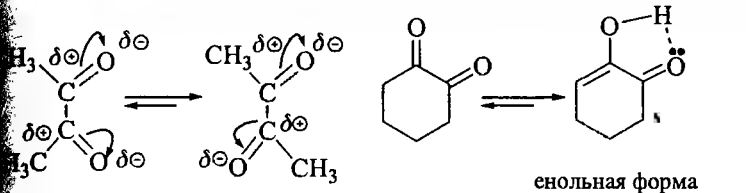
Структура	Название	Содержание енола, %
	Ацетон	0,00025
	Диацетил	0,0056
	Циклогексанон	0,020
	Ацетилацетон	80
	1,2-Циклогексадион	100

0,1%, то ацетилацетон — до 80% за счет как стабилизации енола внутримолекулярной водородной связью, так и сопряжения.



кето-форма ацетилацетона — енольная форма ацетилацетона

Значение внутримолекулярной водородной связи для стабилизации енолов хорошо иллюстрируется на примере двух α-дикетонов (табл. 19-6). Если в 1,2-циклогексадионе она возможна, то в диацетиле две карбонильные группы с одинаково ориентированными диполями расположены в *транс*-положении, снижая, таким образом, взаимное отталкивание.

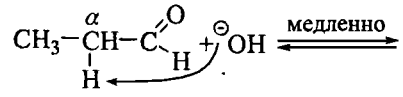


цис-диацетил — *транс*-диацетил — енольная форма 1,2-циклогександиона

19.3.1.4.3. Альдольно-кротоновая конденсация

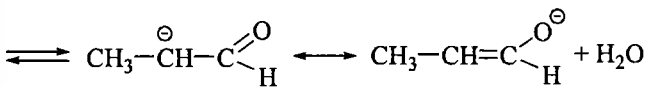
Образование енола и енолят-аниона является лимитирующей стадией важной реакции альдегидов и кетонов — альдольно-кротоновой конденсации, которая катализируется кислотами и основаниями. В данном случае одна молекула альдегида или кетона является карбонильной компонентой (электрофильный субстрат), другая — метиленовой компонентой (источник углеродцентрированного *n*-нуклеофила).

Основный катализ. Метиленовая компонента превращается в енолят-анион или енол.



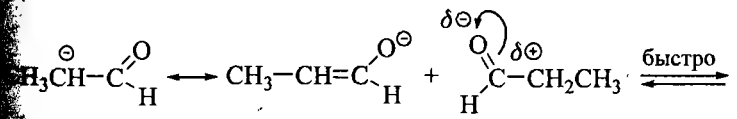
медленно

метиленовая компонента



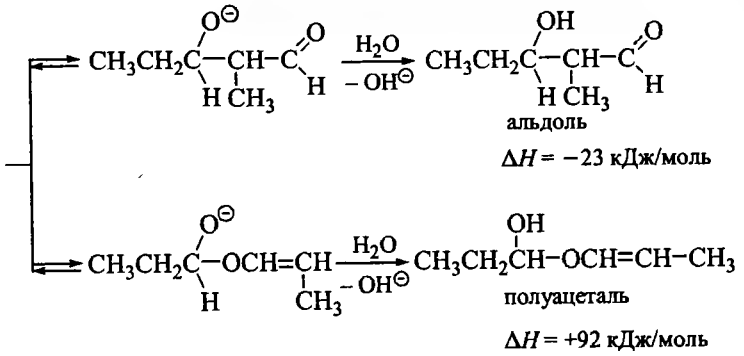
енолят-анион

Енолят-анион взаимодействует со второй молекулой альдегида, образуя альдоль или полуацеталь.



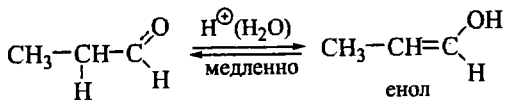
быстро

метиленовая компонента — карбонильная компонента

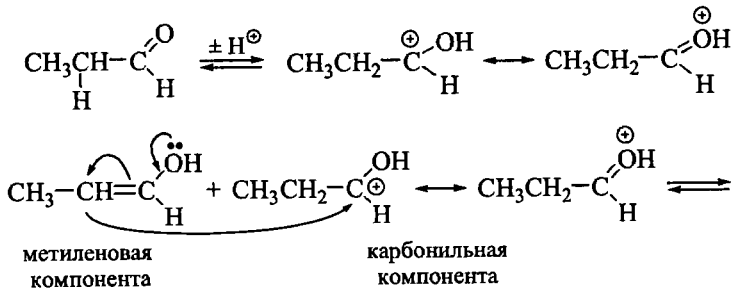


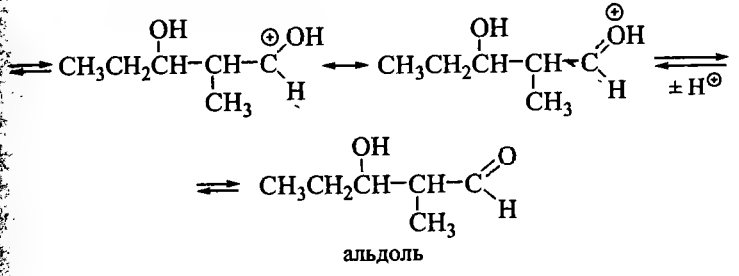
Термодинамика реакции явно в пользу образования альдоля, хотя константа равновесия этой реакции довольно мала. Повысить выход альдоля можно, если последний выводить из зоны реакции, постоянно смещая равновесие в сторону образования альдоля.

Кислотный катализ. Метиленовая компонента в условиях кислотного катализа образует (медленно) енольную форму:

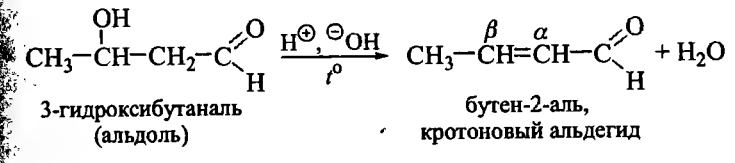


а карбонильная компонента — протонированную форму, присоединение которой к енолу дает продукт альдольной конденсации:

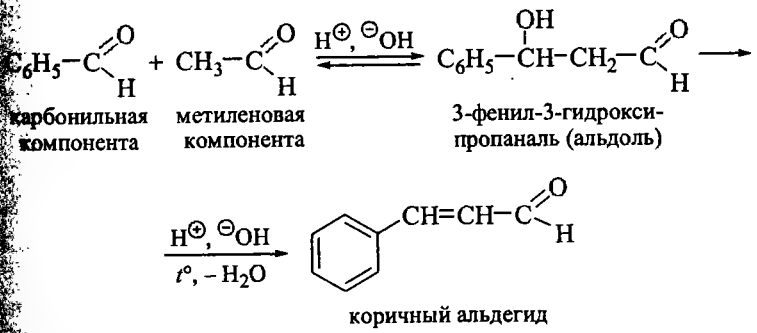




При нагревании, особенно в кислой среде, альдоль легко отщепляет воду, образуя α,β-ненасыщенный альдегид или кетон.



Причиной этого является образование сопряженной системы, причем чем длиннее цепь сопряжения, тем легче отщепляется вода. Например, выделить 3-фенил-3-гидроксипропаналь не удается, так как альдоль легко превращается в коричный альдегид, отщепляя воду.

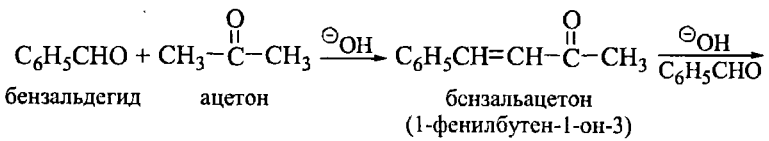


Уксусный альдегид в условиях альдольной конденсации образует альдоль — 3-гидроксибутаналь, который далее при нагревании переходит в кротоновый альдегид. На-

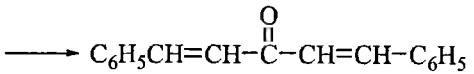
звание последнего получила реакция конденсации альдегидов и кетонов с образованием ненасыщенных альдегидов и кетонов.

Отщепление воды возможно только при наличии у альдоля подвижного α-атома водорода.

Скорость реакции и соотношение продуктов альдольной и кротоновой конденсации зависят от строения реагентов, условий реакции, природы субстрата и реагента. Последние могут быть разными молекулами. В такой перекрестной альдольно-кротоновой конденсации карбонильной компонентой могут быть ***все*** альдегиды и кетоны, а метиленовой — альдегиды и кетоны, имеющие хотя бы один α-атом водорода. Чем больше пространственные затруднения для атаки на карбонильную группу, тем труднее такой альдегид или кетон выполняет функцию карбонильной компоненты. В частности, по этой причине в паре альдегид – кетон карбонильной компонентой чаще всего является первый. При перекрестной альдольно-кротоновой конденсации образуется сложная смесь, состоящая из альдолей и ненасыщенных альдегидов и кетонов. По этой причине перекрестная альдольно-кротоновая конденсация имеет практический смысл только в случае, когда один из реагентов не содержит α-атома водорода и не может выступать в роли метиленовой компоненты, например:



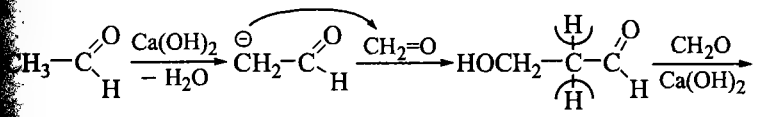
бензальдегид ацетон бензальацетон (1-фенилбутен-1-он-3)

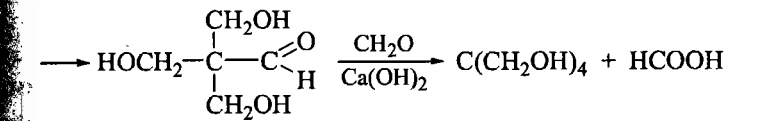


дибензальацетон

Когда пространственные затруднения малы, то в альдольную конденсацию может быть вовлечен первично образовавшийся альдоль, если в нем остаются α-атомы водорода и он может выступать в качестве метиленовой компо-

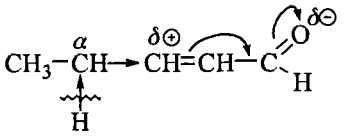
ненты. Это характерно для реакций, в которых в качестве карбонильной компоненты выступает формальдегид, наиболее активный из альдегидов. Например, конденсацией уксусного и муравьиного альдегидов получают пентаэритрит, который образуется в результате окислительно-восстановительной реакции Канниццаро, протекающей с участием четвертой молекулы формальдегида на завершающей стадии процесса.



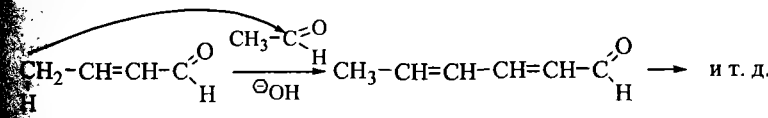


тригидроксиметилуксусный альдегид пентаэритрит муравьиная кислота

Разнообразие возможных продуктов альдольно-кротоновой конденсации не исчерпывается образованием альдолей и ненасыщенных альдегидов и кетонов. Сопряжение в α,β-ненасыщенных альдегидах и кетонах облегчает отрыв γ-атома водорода (по отношению к двойной C=C связи) и нуклеофильное присоединение по двойной связи (реакция Михаэля).

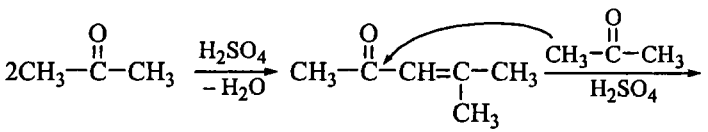


Межмолекулярная реакция по C_α–H связи α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов дает линейные продукты поликонденсации:

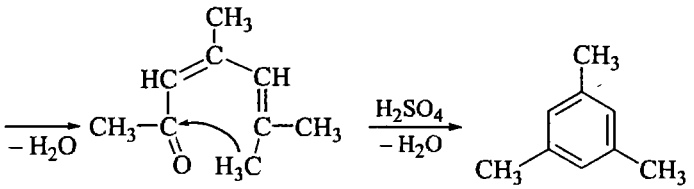


метиленовая компонента

внутримолекулярные реакции — циклические продукты:

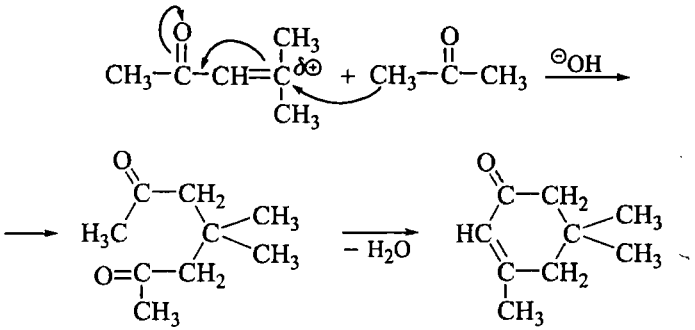


карбонильная компонента



мезитилен

Реакция Михаэля с α,β-ненасыщенными альдегидами и кетонами приводит к *бис*-аддуктам, которые далее в результате внутримолекулярной конденсации образуют циклические продукты.

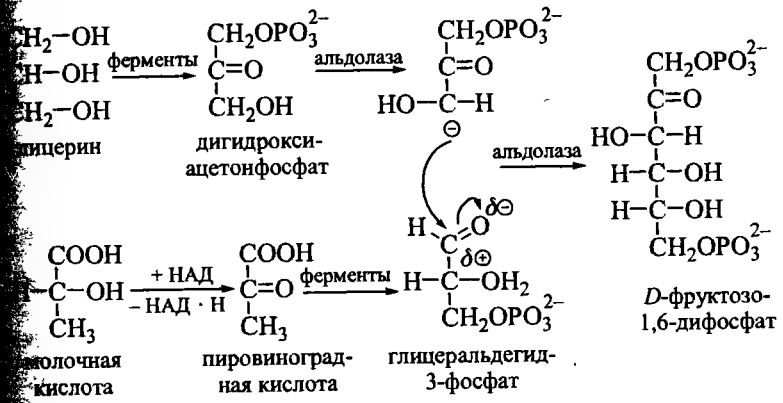


бис-аддукт

3,5,5-триметилциклогексен-2-он

Альдольная конденсация известна и в биологических системах. При недостатке глюкозы и углеводного питания организм восполняет потребность в глюкозе путем биосинтеза последней из глицерина и пирувата или лактата (пировиноградной или молочной кислоты), продуктов метаболизма жиров и белков. Глицерин через ряд ферментативных процессов превращается в диоксиацетонфосфат, а пи-

руват или лактат — в глицеральдегид-3-фосфат, которые результате ключевой реакции альдольной конденсации образуют *D*-фруктозо-1,6-дифосфат и далее — *D*-глюкозу.



молочная кислота

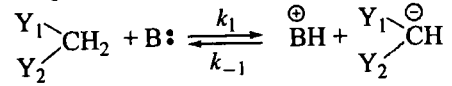
пировиноградная кислота

глицеральдегид-3-фосфат

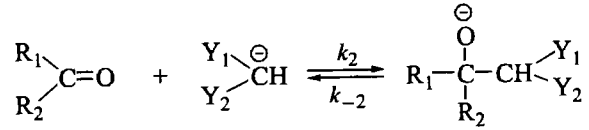
D-фруктозо-1,6-дифосфат

9.3.1.4.4. Обобщение реакций альдегидов и кетонов с С–Н-кислотами

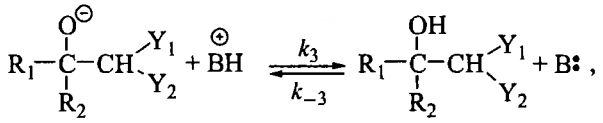
Реакции конденсации альдегидов и кетонов с С–Н-кислотами идут труднее, чем взаимодействие с металлорганическими соединениями. Если последние содержат по существу уже сформированный карбанион (связи C–Mg, C–Li имеют ионный характер на 35 и 43% соответственно), то первые необходимо предварительно превратить в карбанион отщеплением протона. Механизм реакций альдегидов и кетонов с С–Н-кислотами в общем виде можно представить следующим образом:



С–Н-кислота
(метиленовая компонента)



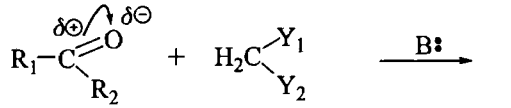
карбонильная компонента



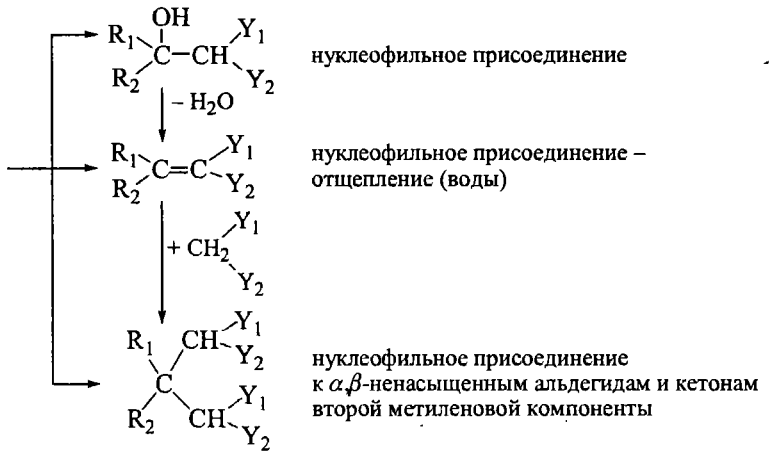
продукт присоединения

где Y_1 и Y_2 — электроноакцепторные группы,
R_1 и R_2 — H, алкил, арил

Конечный продукт реакции зависит от строения C–H-кислоты:



карбонильная компонента | C–H-кислота (метиленовая компонента) | катализатор (основание)



нуклеофильное присоединение

нуклеофильное присоединение – отщепление (воды)

нуклеофильное присоединение к α,β-ненасыщенным альдегидам и кетонам второй метиленовой компоненты

Отщепление воды идет особенно легко, если в результате образуется сопряженная цепь (с ароматическим ядром и др.).

Активность метиленовой компоненты в реакциях конденсации с альдегидами и кетонами можно оценить по значениям pK_a, приведенным в табл. 19-7.

Таблица 19-7

Сила некоторых C–H-кислот

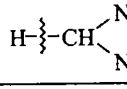
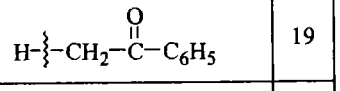
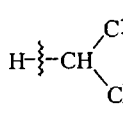
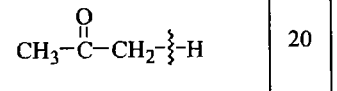
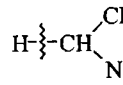
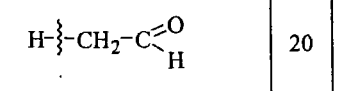
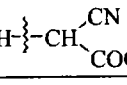
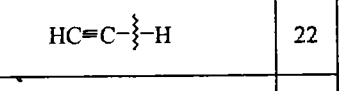
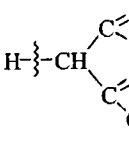
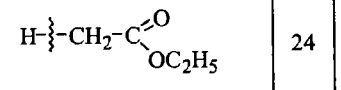
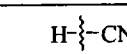
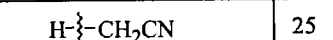
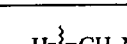
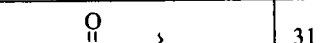
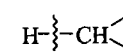
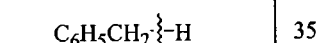
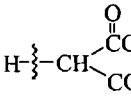
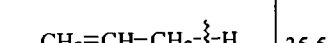
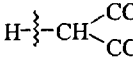
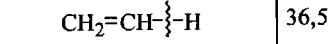
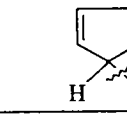
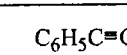
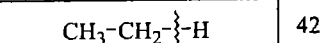
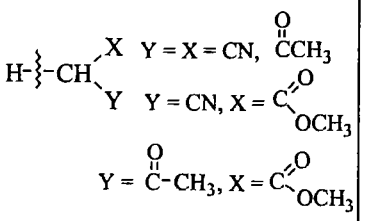
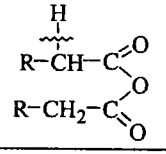
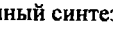
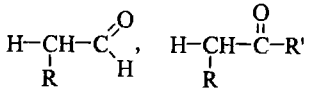
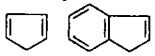
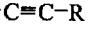
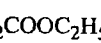
Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
	3,6		19
	5,0		20
	8,6		20
	9,0		22
	9,0		24
	9,1		25
	10,2		31
	10,4		35
	10,7		35,5
	13,5		36,5
	15		37
	18,5		42

Таблица 19-8

Реакции конденсации альдегидов и кетонов

Реакция и метиленовая компонента	pK_a	Катализатор
Реакция Кневенагеля 	9–13,5	NH_3, $N(CH_3)_3$, CH_3COONH_4,
Реакция Перкина 		CH_3COONa, RCH_2COONa, K_2CO_3, $N(CH_3)_3$
Циангидринный синтез 	9,1	NaOH, K_2CO_3, NH_3, KCN
Реакция Генри	10,2	Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$
Альдольная и кротоновая реакции 	20	NaOH, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
Конденсация с углеводородами 	15–21	C_2H_5ONa, NaOH
Реакция Фаворского 	22	тв. NaOH, $NaNH_2$
Сложноэфирная, Кляйзена 	24	C_2H_5ONa, $NaNH_2$, NaH

Обычные С–Н-кислоты являются сравнительно слабыми кислотами (pK_a = 8–25), поэтому для генерации из них карбанионов необходимы достаточно сильные основания. Это хорошо видно из приведенных в табл. 19.8 примеров некоторых реакций конденсации альдегидов и кетонов и применяемых для их осуществления катализаторов.

Изучение механизмов реакций показывает, что лимитирующей стадией может быть как образование карбаниона, так и образование продукта присоединения. В целом общему механизму реакций альдегидов и кетонов с С–Н-кислотами соответствует уравнение

$$V = \frac{k_1 k_2 \left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O\right]\left[B\right]\left[\begin{matrix}Y_1\\Y_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2\right]}{k_{-1}\left[\overset{\oplus}{B}H\right] + k_2\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O\right]}.$$

Из этого уравнения вытекают два случая:

1) $k_2\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O\right] \gg k_{-1}\left[\overset{\oplus}{B}H\right]$, тогда, выбрасывая малое слагаемое из знаменателя, получаем:

$$V = k_1\,[B]\left[\begin{matrix}Y_1\\Y_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2\right],$$

то есть лимитирующей в этом случае является стадия образования карбаниона (первая стадия);

2) $k_2\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O\right] \ll k_{-1}\left[\overset{\oplus}{B}H\right]$, в этом случае, поступая аналогично, получаем:

$$V = \frac{k_1\,[B]}{k_{-1}\left[\overset{\oplus}{B}H\right]}\; k_2\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O\right]\left[\begin{matrix}Y_1\\Y_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2\right],$$

лимитирующей является вторая стадия, то есть стадия образования интермедиата — продукта присоединения.

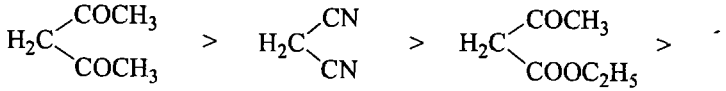
Перенос протона от $^{\oplus}$BH к интермедиату происходит очень быстро и контролируется скоростью диффузии.

Реакционная способность карбанионов в реакциях конденсации резко возрастает при использовании апротонных растворителей, как и в случае S_N2 реакций алкилгалогенидов.

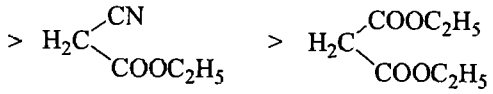
Проиллюстрируем вышесказанное о реакциях конденсации альдегидов и кетонов, имеющих огромное значение в органическом синтезе, на конкретных примерах.

19.3.1.4.5. Реакции с π-нуклеофилами (С–Н-кислоты, алкены, арены)

Взаимодействие альдегидов и кетонов с β-дикарбонильными соединениями или их производными — **реакция Кневенагеля** — идет легко в присутствии аминов, пиридина, других азотистых оснований (см. табл. 19-8). Активность метиленовой компоненты убывает в ряду:

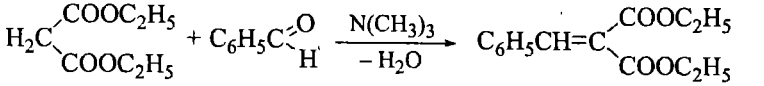


ацетилацетон > динитрил малоновой кислоты > ацетоуксусный эфир >



цианоуксусный эфир > малоновый эфир

Реакция идет с отщеплением воды, особенно легко — при использовании ароматических альдегидов и кетонов.

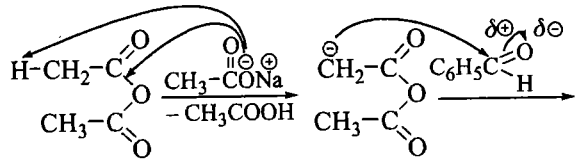


малоновый эфир — бензилиденмалоновый эфир

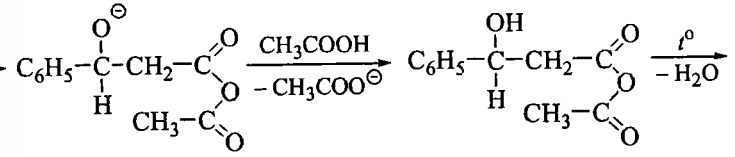
Реакцию используют для синтеза α,β-непредельных кислот.

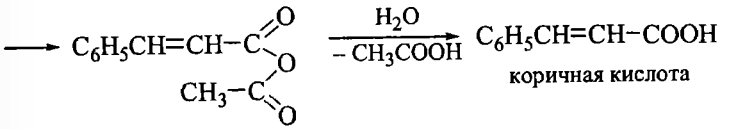
Взаимодействие ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии натриевых солей

тех же кислот — **реакция Перкина** — осуществляется при длительном нагревании (сплавлении).



уксусный ангидрид



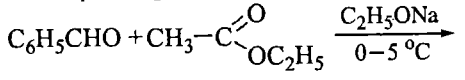


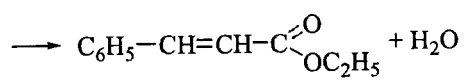
уксуснокоричный ангидрид

коричная кислота

Жесткие условия делают реакцию Перкина ограниченной для практического применения в качестве метода получения α,β-непредельных кислот по сравнению с реакцией Кневенагеля.

Конденсация ароматических альдегидов со сложными эфирами в присутствии этилата натрия — **реакция Кляйзена** — позволяет, наряду с реакциями Кневенагеля и Перкина, получать α,β-непредельные кислоты:





этиловый эфир коричной кислоты

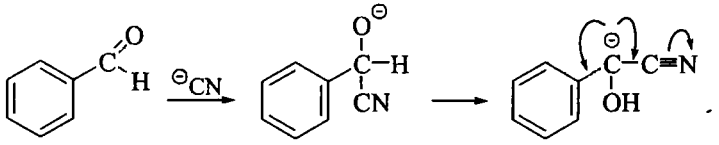
Эту реакцию можно рассматривать как модификацию реакции Перкина, идущую с другим катализатором и в значительно более мягких условиях.

Конденсация альдегидов с фенолами, играющими функцию π-углеродцентрированных нуклеофилов, рассмотрена в главе XVII на примере получения фенолформальдегидных смол.

19.3.1.4.6. Реакции неенолизующихся альдегидов

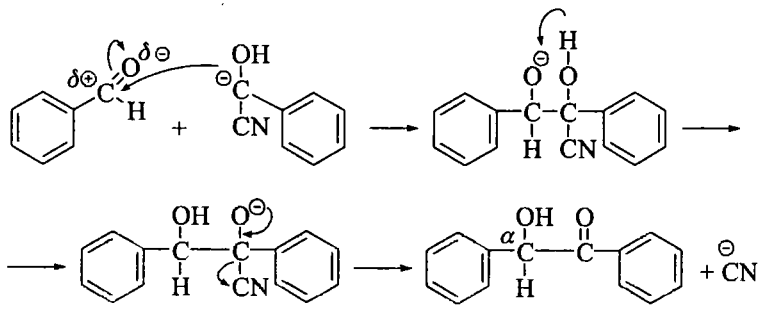
Если альдегиды и кетоны не содержат связи C_α–H, то енолизация таких карбонильных соединений невозможна и они вступают в реакции, характерные только для них.

Бензоиновая конденсация. Ароматические альдегиды благодаря отсутствию связи C_α–H вступают в особую, катализируемую ионами $^{\ominus}CN$, реакцию конденсации, в которой нуклеофильный реагент — карбанион А образуется за счет переноса протона от атома углерода к атому кислорода.



бензальдегид А

Карбанион А, стабилизированный сопряжением с CN и фенильной группами, присоединяется ко второй молекуле бензальдегида. Миграция водорода гидроксигруппы завершается отщеплением иона $^{\ominus}CN$, играющего, таким образом, роль катализатора.



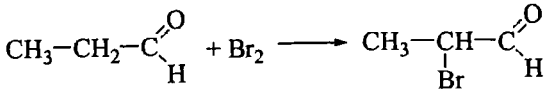
бензоин

Взаимодействие неенолизующихся альдегидов в присутствии концентрированной щелочи — **реакция Канниццаро** — является, по существу, окислительно-восстановительным процессом и будет рассмотрено ниже.

19.3.2. Реакции замещения по связи C_α–H альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны энергично реагируют с хлором, бромом, иодом, как оказалось, исключительно по C_α–H связи:

ацетон хлорацетон



пропаналь 2-бромпропаналь

Кинетические исследования выявили следующие закономерности реакций галогенирования:

а) реакции катализируются кислотами и основаниями;

б) при умеренных концентрациях $[H^{\oplus}]$ или $[^{\ominus}OH]$ в одинаковых условиях скорость галогенирования не зависит от природы галогена и его концентрации;

в) скорость реакции зависит только от концентрации альдегида или кетона и катализатора:

$$V = k_1 [\rangle C{=}O] [H^{\oplus}],$$

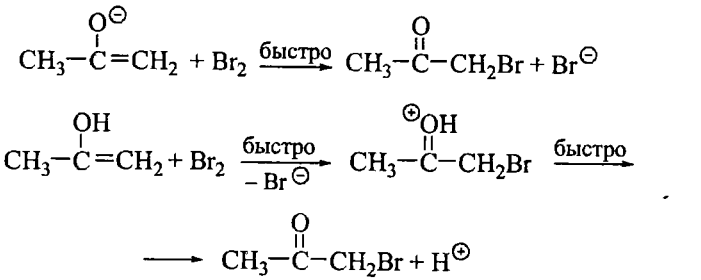
$$V = k_2 [\rangle C{=}O] [^{\ominus}OH].$$

г) в щелочной среде реакция идет гораздо быстрее, чем в кислой.

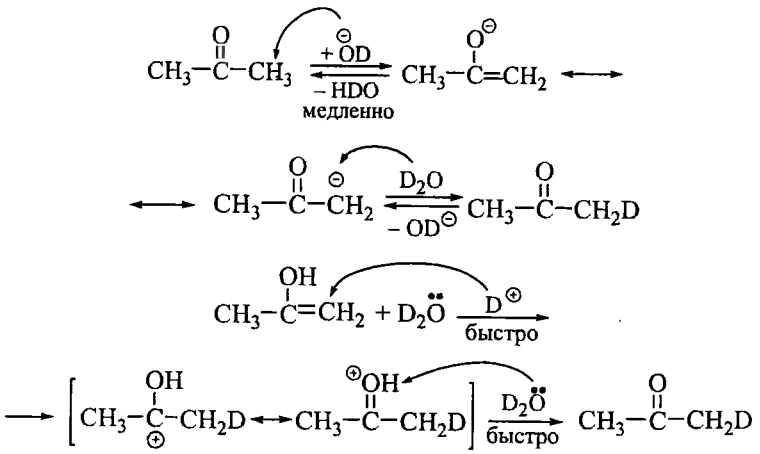
Оказалось, что кинетически подобным образом альдегиды и кетоны ведут себя так же при дейтерообмене α-атомов водорода и рацемизации оптически активных изомеров, когда асимметрическим является α-углерод.

Такой характер кинетики можно понять, если предположить ***медленное*** образование промежуточного соединения под действием катализатора и ***быстрое превращение*** последнего в конечные продукты реакции. Доказано, в том числе спектральными методами, что таким промежуточным соединением является ***таутомерная форма — енол***, хотя выделить его в обычных условиях в индивидуальном виде из таутомерной смеси невозможно.

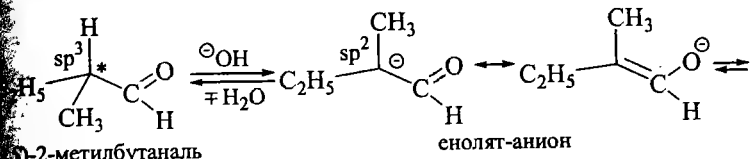
С галогенами могут реагировать как енолят-анион, так и енол, но в обоих случаях присоединение идет быстро. В щелочной среде превалирует енолят-анион, в кислой среде возможен только енол.



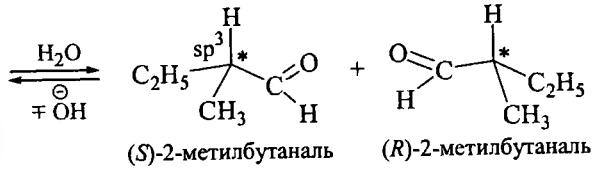
Дейтерообмен в тяжелой воде также идет через енольную форму или енолят-анион:



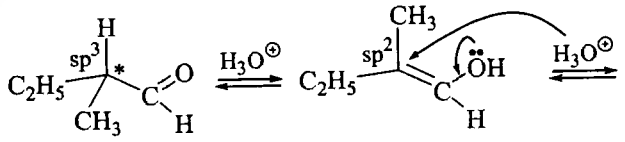
Рацемизация оптически активных альдегидов и кетонов, у которых асимметрическим является α-углерод, происходит быстро после медленного образования енола или енолят-аниона за счет перемещения атома водорода от α-углерода к карбонильному кислороду и обратно.



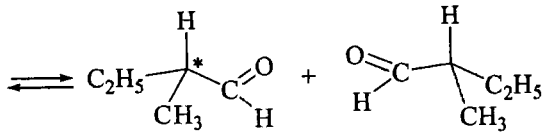
(*S*)-2-метилбутаналь енолят-анион



(*S*)-2-метилбутаналь (*R*)-2-метилбутаналь

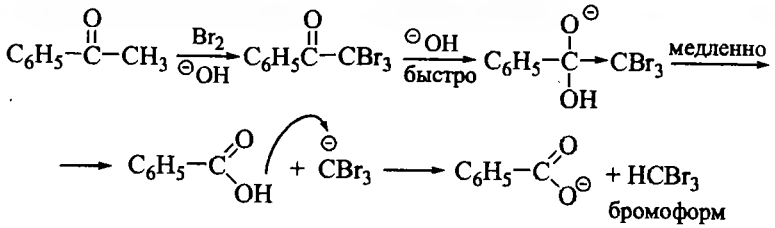


(*S*)-2-метилбутаналь



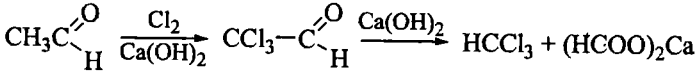
(*S*)-2-метилбутаналь (*R*)-2-метилбутаналь

Галоформная реакция. Галогенирование в альдегидах и кетонах возможно с замещением ***всех*** α-атомов водорода, причем по мере галогенирования эти реакции идут все быстрее и быстрее, так как атомы галогена, являясь акцепторами, увеличивают подвижность α-атома водорода. Метилкетоны после исчерпывающего галогенирования метильной группы разлагаются с отщеплением галоформа ($CHCl_3$, $CHBr_3$, CHI_3).

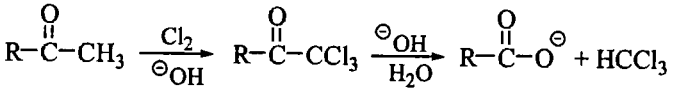


бромоформ

Галоформная реакция служит удобной качественной пробой на присутствие метилкетонов (например, иодоформ — CHI_3, — малорастворимое вещество ярко-желтого цвета), а также используется для получения галоформов, в частности, хлороформа, или карбоновых кислот из метилкетонов.



хлораль



19.3.3. Окисление альдегидов и кетонов

19.3.3.1. Окисление альдегидов

Альдегиды окисляются легче, чем спирты. Причина этого становится понятной при сравнении энергий разрыва связей С–Н спиртов и альдегидов, подвергающихся окислению, и рассмотрении структуры радикалов, образующихся при отщеплении водорода (табл. 19-9).

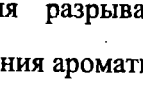
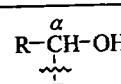
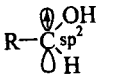
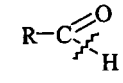
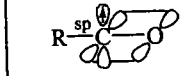
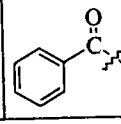
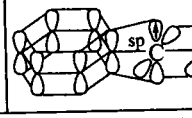
Стабилизация радикала за счет сопряжения с ароматическим кольцом и меньшая, в отличие от спиртов и алифатических альдегидов, энергия разрыва связи в  объясняют легкость окисления ароматических альдегидов по сравнению с алифатическими, тем более со спиртами.

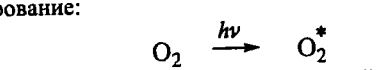
Таблица 19-9

Окисление спиртов и альдегидов

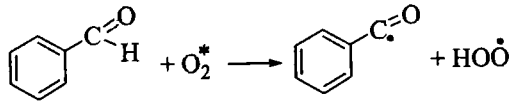
Субстрат	Формула	Связь, объект окисления	Энергия разрыва связей, кДж/моль	Строение радикала при отрыве водорода
Спирт		C_α–H	368	
Алифатический альдегид		C_{sp^2}–H	330	
Ароматический альдегид		C_{sp^2}–H	321	

Автоокисление. Альдегиды, в первую очередь ароматические, окисляются кислородом воздуха при контакте с ним по свободно-радикальному типу, лучше на свету.

инициирование:

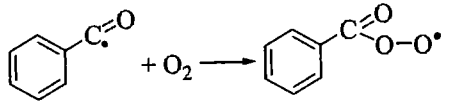


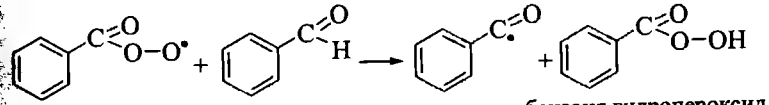
триплетный синглетный



бензальдегид

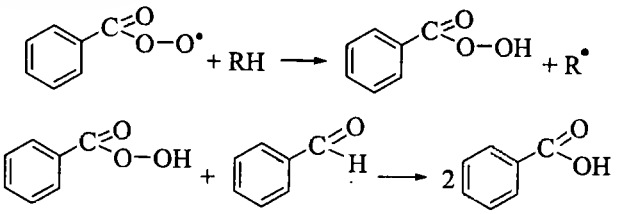
рост цепи:





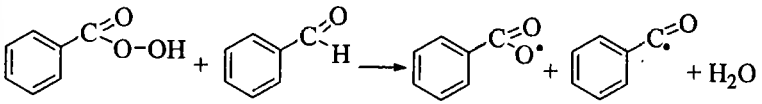
бензоил гидропероксид

обрыв цепи:



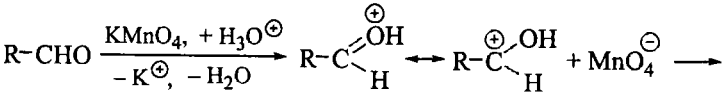
где RH — ингибитор или любая примесь, способная отдать водород с образованием неактивного радикала

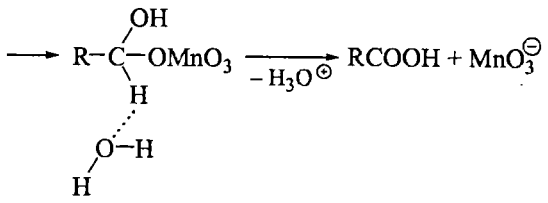
Особенностью реакции является образование гидроперекиси, способной дать новые цепи окисления:

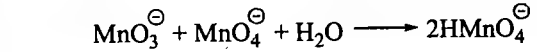


Радикалы $C_6H_5-C(=O)-O^{\bullet}$ и $C_6H_5-C^{\bullet}=O$ дают новые цепи, то есть реакция ускоряется продуктом реакции, идет автокатализ. Однако сильного автоускорения не наблюдается, так как гидроперекись расходуется в первую очередь на окисление и образование бензойной кислоты (обрыв цепи).

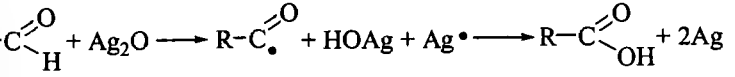
Сильные окислители, такие, как хромовая, азотная кислоты, перманганат калия, легко окисляют альдегиды гетеролитически до кислот при комнатной температуре:

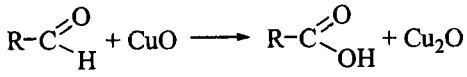






Окисление альдегидов можно осуществить даже такими ***мягкими окислителями***, как оксиды серебра и меди (аммиачные растворы AgOH и $Cu(OH)_2$). Металлические серебро или медь осаждаются на стенках сосуда, в котором осуществляется реакция (качественная реакция на альдегиды). Серебро при этом обычно образует зеркало. Считают, что окисление в данном случае идет по гомолитическому типу:

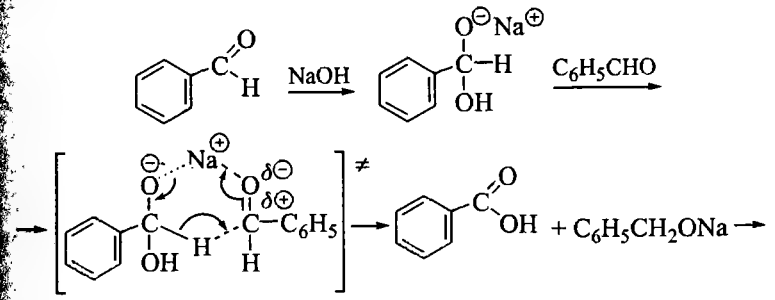


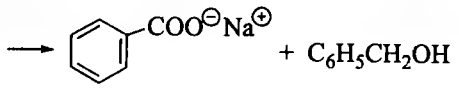


19.3.3.2. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов

Отличительной особенностью альдегидов является их способность участвовать в реакциях окислительно-восстановительного диспропорционирования, когда одна молекула альдегида окисляется, а другая — восстанавливается. Примерами таких реакций являются реакции Канниццаро и Тищенко, имеющие важное практическое применение.

Реакция Канниццаро характерна для альдегидов, не имеющих α-атома водорода. Бензальдегид при взбалтывании с концентрированным раствором NaOH образует бензиловый спирт и бензойную кислоту (Na соль). Механизм этой реакции можно представить следующим образом:

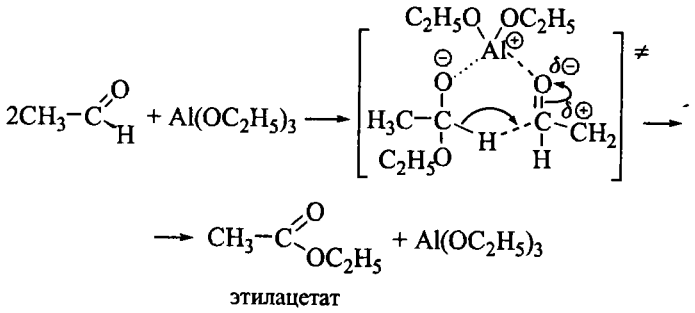




бензоат натрия бензиловый спирт

Гидридный перенос осуществляется в комплексе, в состав которого входит $Na^{\oplus}$, способствующий образованию шестичленного циклического переходного состояния. Возможность участия в реакции Канниццаро алифатического альдегида, не имеющего α-атома водорода, формальдегида, показана ранее на примере синтеза пентаэритрита.

Реакция Тищенко осуществляется с алифатическими альдегидами в присутствии каталитических количеств алкоголятов алюминия. Наиболее важным случаем применения реакции Тищенко является промышленный синтез этилацетата:

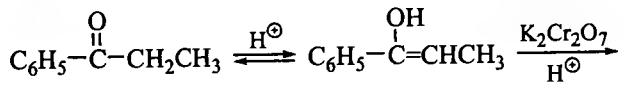


этилацетат

Гидридный перенос в реакции Тищенко происходит, как и в реакции Канниццаро, в шестичленном циклическом комплексе с участием алюминия.

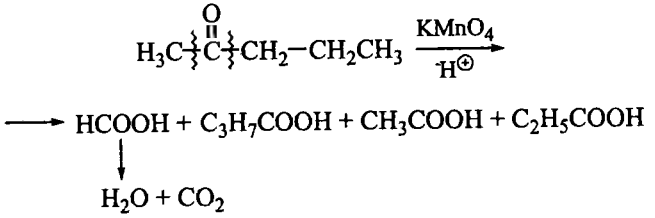
19.3.3.3. Окисление кетонов

Кетоны окисляются значительно труднее альдегидов, что связано с иным механизмом окисления, который включает промежуточное образование енола (в кислой и щелочной среде) и гетеролитическое окисление двойной C=C связи с образованием смеси карбоновых кислот с более короткой углеродной цепью.



бензойная кислота уксусная кислота

Если C_{α}–H связи имеются по обе стороны от карбонильной группы, то окисление происходит двояким образом.

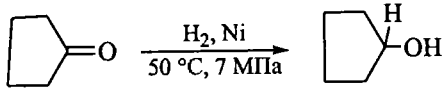


19.3.4. Восстановление альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны в зависимости от типа восстановителя и условий реакции могут восстанавливаться до спиртов или до углеводородов.

19.3.4.1. Восстановление до спиртов

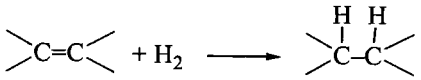
Каталитическое гидрирование является наиболее простым, применяемым в промышленных масштабах методом восстановления альдегидов и кетонов до спиртов.



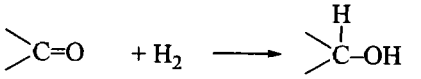
циклопентанон циклопентанол (95–100%)

Катализаторы гидрирования обычные — Ni, Pt, Pd. Гидрирование альдегидов и кетонов идет труднее, чем алкенов, в более жестких условиях. Поэтому избирательное гидрирование карбонильных групп у ненасыщенных альдегидов и кетонов, как правило, невозможно, поскольку,

одновременно гидрируется и двойная C=C связь. Это неудивительно, если сравнить экзотермичность гидрирования C=C и C=O связей.

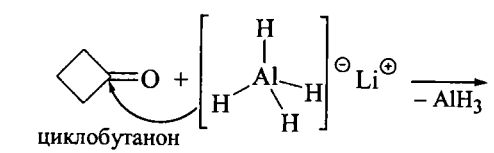


$\Delta H = -112{,}9$ кДж/моль

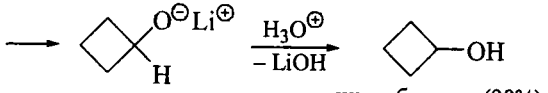


$\Delta H = +10$ кДж/моль

Восстановление альдегидов и кетонов в препаративных целях удобнее осуществлять гидридами металлов, например, $LiAlH_4$, $NaBH_4$:



циклобутанон



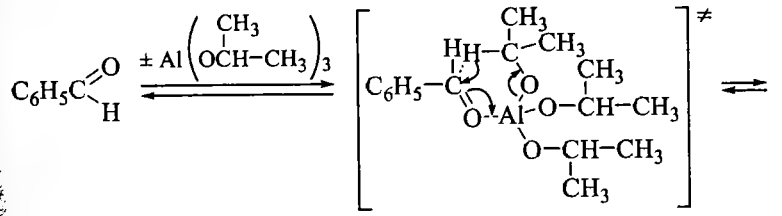
циклобутанол (90%)

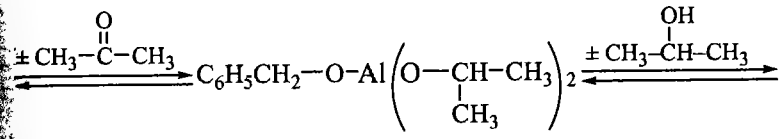
Более мягким восстановителем является $NaBH_4$, который ***восстанавливает альдегиды и кетоны***, но не карбоновые кислоты и сложные эфиры.

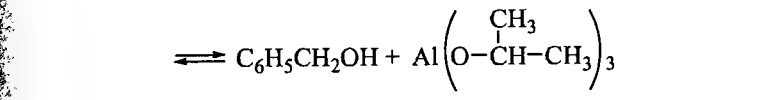
Источниками гидрид-ионов могут служить и ***алкоголят-анионы***, как в случае реакций Канниццаро и Тищенко.

Реакция Меервейна – Понндорфа – Оппенауэра – Варлея осуществляется кипячением раствора карбонильного соединения в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата алюминия и является еще одним примером реакции гидридного переноса. Восстановителем служит изопропилат алюминия, так как доказано, что восстановление может протекать и без изопропилового спирта. Обратимая реакция смещается в сторону продукта восстановления отгонкой легколетучего ацетона, соответствующий спирт

выделяется за счет обменной реакции с избытком изопропилового спирта и регенерации изопропилата алюминия.

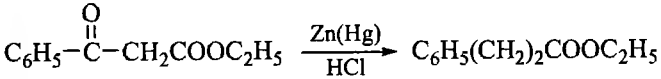






19.3.4.2. Восстановление до углеводородов

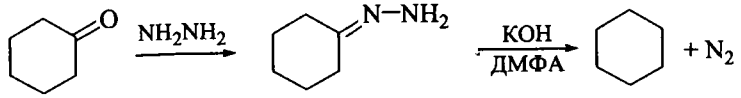
Выбор способа полного восстановления альдегидов и кетонов до углеводородов зависит от устойчивости карбонильного соединения в кислой и щелочной средах. Если альдегиды и кетоны устойчивы в кислой среде, то обычно применяют **восстановление по Клеменсену** амальгамированным цинком в соляной кислоте.



(59%)

Механизм реакции не вполне ясен, во всяком случае, спирт не является промежуточным продуктом восстановления, как можно было предполагать, так как спирты в этих условиях не восстанавливаются.

Восстановление по Кижнеру – Вольфу применяется для соединений, устойчивых в щелочной среде.

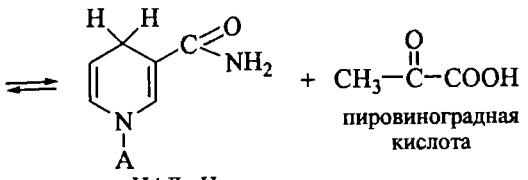


циклогексанон — гидразон циклогексанона — циклогексан

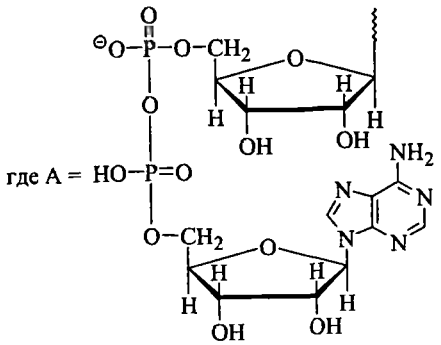
19.3.4.3. Восстановление в биологических системах

Реакции гидрирования-дегидрирования с участием карбонильной группы характерны для биологических систем. Акцептором или донором водорода в таких реакциях служит кофермент НАД (никотинамидадениндинуклеотид) в окисленной или восстановленной форме. Пример такого дегидрирования-гидрирования молочной и пировиноградной кислот приводился ранее:

молочная кислота — НАД⊕ (окисленная форма)



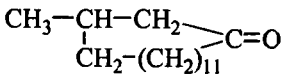
НАД · H (восстановленная форма) — пировиноградная кислота



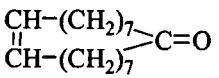
Пировиноградная кислота является основным продуктом разложения глюкозы в организме. В анаэробных условиях (отсутствие или недостаток кислорода) пировиноградная кислота далее коферментом НАД и лактатдегидрогеназой восстанавливается до молочной кислоты, которая накапливается в мышцах при интенсивных физических нагрузках.

19.4. Природные альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны, насыщенные и ненасыщенные, присутствуют в эфирных маслах, железах внутренней секреции. Известные душистые вещества животного происхождения — макроциклические кетоны *мускон* (основное душистое вещество природного мускуса из паховых желез мускусного быка) и *цибетон* (из сумки анальной железы африканской циветы) — изучены Ружичкой (1926 г.) и получены синтетически Прелогом.

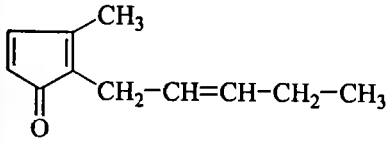


мускон

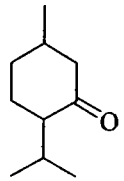


цибетон

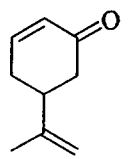
Кетоны циклогексанового и циклопентанового типа с кето-группой в цикле или вне цикла широко представлены в растительном мире и являются сильнодушистыми веществами, например:



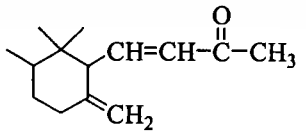
жасмон (жасмин)



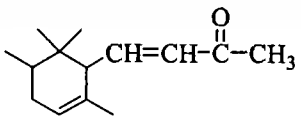
D-ментон (перечное масло)



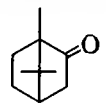
карвон (тминное, укропное масла)



γ-ирон
(ирис)

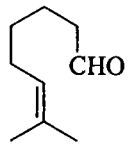


α-ирон
(ирис)

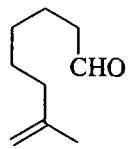


камфора
(камфорное дерево, полынь)

Альдегиды относятся к наиболее сильнопахнущим веществам, вот некоторые представители природных душистых веществ:

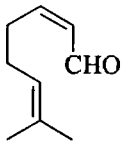


цитронеллаль *a*

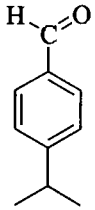


цитронеллаль *b*

(эвкалиптовое, лимонное, цитронелловое масла)



цитраль
(лимонное, эвкалиптовое, имбирное масла)



куминовый альдегид
(масло римской ромашки)

Природные альдегиды и кетоны растительного происхождения обычно генетически относятся к изопреноидам.

19.5. Практическое значение альдегидов и кетонов

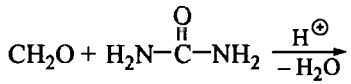
Синтезы на основе альдегидов и кетонов являются главной областью их практического применения. Альдегиды и кетоны благодаря своей высокой реакционной способности позволяют осуществить на их основе самые разнооб-

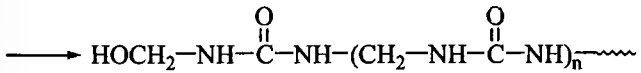
разные синтезы. Недаром поэтому альдегиды и кетоны часто называют «становым хребтом органической химии». Невозможно охватить все разнообразие таких синтезов, поэтому остановимся лишь на некоторых примерах применения простейших альдегидов и кетонов. Несомненно, первым и главным среди них является формальдегид.

Формальдегид применяют в первую очередь для получения поликонденсационных высокомолекулярных материалов.

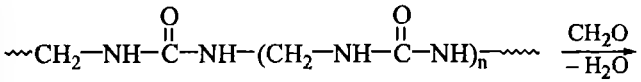
Фенолформальдегидные смолы (фенопласты) получают в промышленности с 1909 г. (Л. Бакеланд, бакелит). Они в настоящее время являются самым крупнотоннажным поликонденсационным материалом. Области применения фенопластов самые разнообразные — в виде пресс-порошков, связующего для слоистых пластиков, в качестве конструкционного, электроизоляционного материала в электротехнике, машиностроении, в мебельной промышленности и т. д. Технология получения фенопластов рассмотрена в главе XVII.

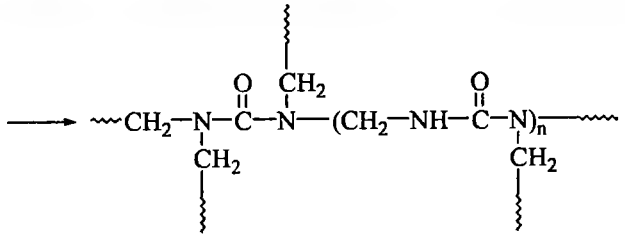
Мочевиноформальдегидные смолы (аминопласты) получают поликонденсацией формальдегида с мочевиной в виде 45–70% водных растворов (пожаро-, взрывобезопасны) и порошков. Отвердевают при нагревании или на холоде в присутствии кислот.



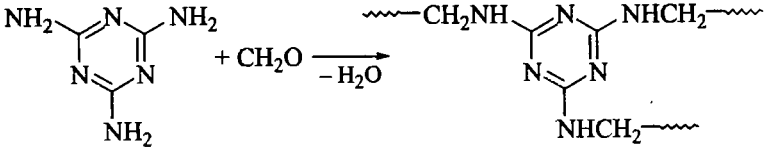


С избытком формальдегида образуются сшитые полимеры:





Меламиноформальдегидные смолы (аминопласты) получают поликонденсацией меламина с формальдегидом:



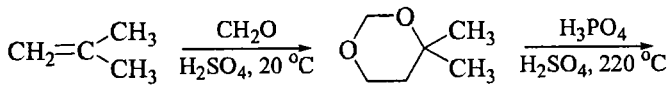
меламин

Аминопласты применяют в производстве изделий широкого потребления (галантерейные, канцелярские, посудохозяйственные изделия, детские игрушки и др.), в качестве связующего, клеев, облицовочных лаков в мебельной промышленности и т. д.

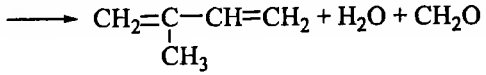
Полиформальдегид — материал, производство которого представляет одну из быстро развивающихся областей потребления формальдегида (см. выше).

Бутадиен может быть получен по методу Реппе из ацетилена и формальдегида (см. выше), если отсутствует углеводородное сырье (Германия, вторая мировая война).

Изопрен в промышленности получают конденсацией формальдегида с изобутиленом и каталитическим расщеплением образовавшегося 4,4-диметилдиоксана-1,3.

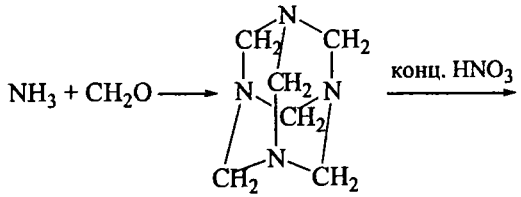


4,4-диметилдиоксан-1,3

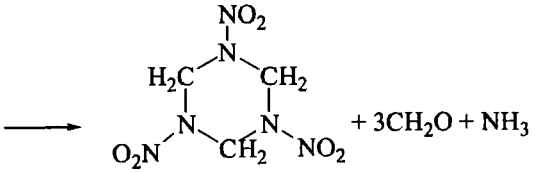


изопрен

Гексаметилентетрамин (уротропин) образуется при действии аммиака на формальдегид.



гексаметилентетрамин (уротропин)

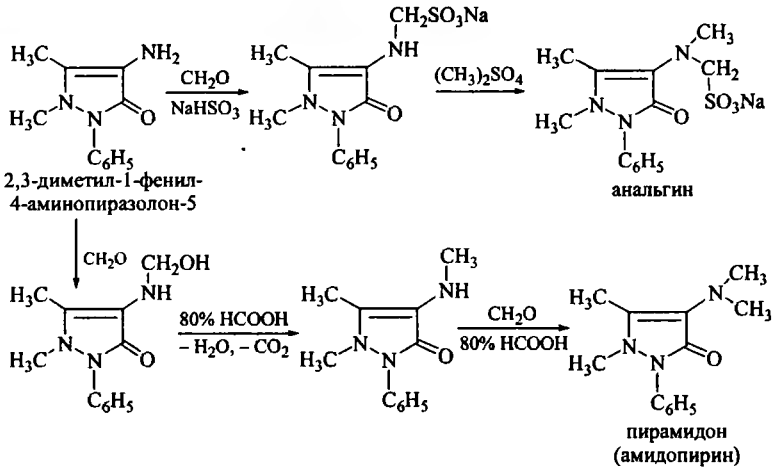


циклонит (гексоген)

Полученный впервые А. М. Бутлеровым уротропин (структура подобна структуре адамантана) находит широкое применение в производстве фенолформальдегидных смол, в качестве твердого горючего («сухой спирт»), диуретика, противоподагрического и противоревматического средства. Обработкой уротропина концентрированной HNO_3 получают взрывчатое вещество — *циклонит* (*гексоген*).

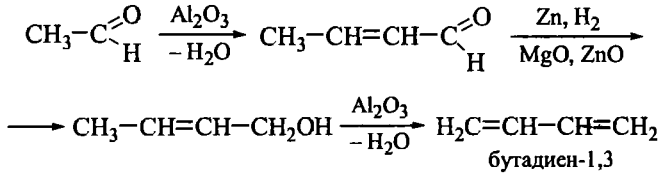
Формальдегид применяют как дезинфицирующее, консервирующее средство, для дубления кожи.

В качестве примера использования формальдегида в синтезе лекарственных веществ приведем получение известных жаропонижающих и болеутоляющих средств — *анальгина* и *пирамидона* (*амидопирина*):

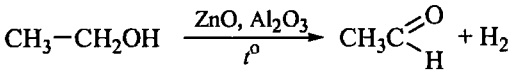


Конечные стадии синтеза анальгина и пирамидона — метилирование аминогруппы — осуществляют формальдегидом в присутствии бисульфита натрия или диметилсульфатом в первом случае и формальдегидом в муравьиной кислоте — во втором.

Уксусный альдегид превращают в промышленности главным образом в уксусную кислоту и уксусный ангидрид — окислением кислородом воздуха в присутствии солей марганца (см. главу XX) — и в бутадиен (дивинил) по методу Лебедева.



Первый промышленный синтетический бутадиеновый каучук по С. В. Лебедеву был получен в 1932 г. на основе этилового спирта, который на катализаторе С. В. Лебедева предварительно дегидрировался до уксусного альдегида.



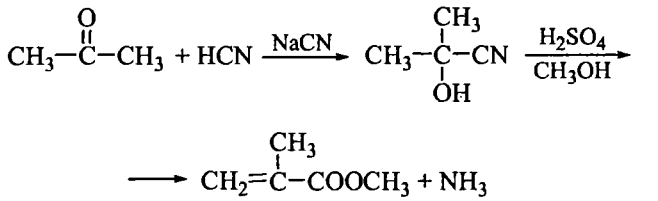
Получение *этилацетата* и *пентаэритрита* на основе уксусного альдегида описано выше.

Ацетон находит применение в первую очередь как растворитель перхлорвиниловых и полиакриловых лаков, ацетатов целлюлозы (производство ацетатного шелка), в производстве нитролаков, бездымных порохов и т. д.

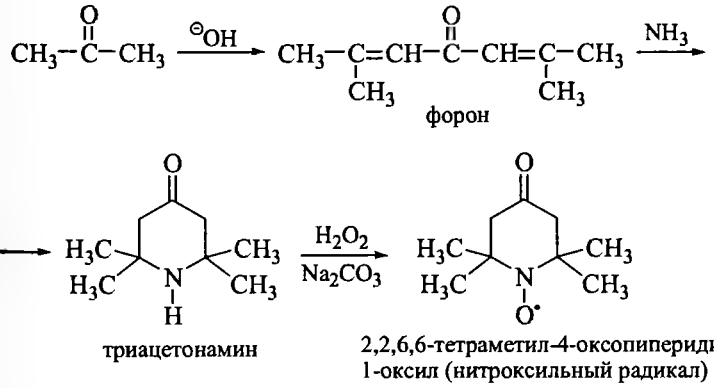
Разнообразны области применения ацетона в качестве полупродукта в органических синтезах. Вот некоторые примеры.

Бисфенол А, применяемый для получения ароматических полиэфиров, описан ранее.

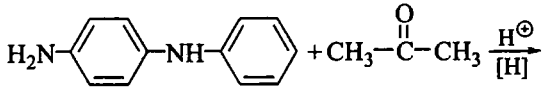
Метилметакрилат — мономер в синтезе полиметилметакрилата («органическое стекло»), получают через цианогидрин ацетона.



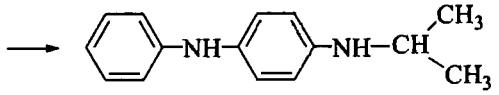
Триацетонамин, используемый в синтезе нитроксильных радикалов, относится к пространственно-затрудненным аминам, получают его из ацетона и аммиака (см. главу XXIV).



Диафен ФП — известный термостабилизатор каучуков и резин — получают восстановительным изопропилированием *n*-аминодифениламина ацетоном.



n-аминодифениламин

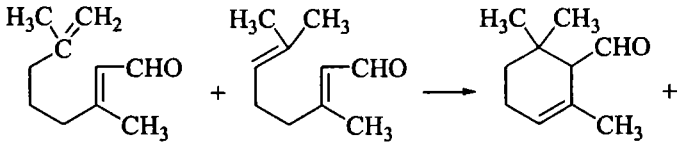


диафен ФП

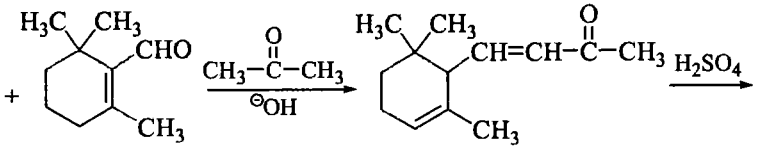
Циклогексанон находит применение в синтезе капролактама (см. главу XVII) — мономера в производстве поли-ε-капроамида (капрон, дедерон, нейлон-6 и др.).

Душистые вещества. Как отмечалось выше, альдегиды и кетоны являются сильнопахнущими веществами и находят поэтому широкое применение в парфюмерно-косметической промышленности. Наряду с природными альдегидами и кетонами используются и синтетические носители запаха.

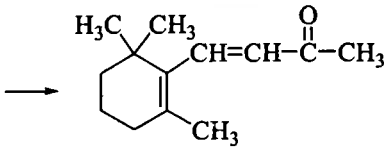
Конденсацией α-циклоцитраля (циклизация цитраля) с ацетоном в щелочной среде получают *α-ионон*, который в присутствии H_2SO_4 изомеризуется в *β-ионон*.



цитрали α-циклоцитраль



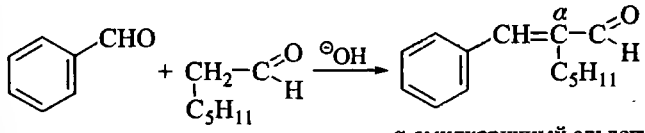
β-циклоцитраль α-ионон



β-ионон

α-Ионон в разбавленных растворах обладает интенсивным запахом фиалки.

Бензальдегид в результате кротоновой конденсации с гептаналем образует α-амилкоричный альдегид, имеющий запах жасмина.



α-амилкоричный альдегид

Слезоточивые, удушающие вещества типа хлор-, бромацетона, хлор-, бромацетофенона описаны в главе XVI.

19.6. Получение альдегидов и кетонов

По аналогии со спиртами промышленные и препаративные методы получения альдегидов и кетонов существенно отличаются по тем же причинам и требуют раздельного рассмотрения.

19.6.1. Промышленные методы получения альдегидов и кетонов

Крупнотоннажными промышленными продуктами являются фактически только формальдегид, уксусный альдегид, ацетон и циклогексанон. Остальные альдегиды и кетоны производятся в значительно меньших количествах.

Формальдегид в настоящее время получают в основном окислительным дегидрированием метанола в присутствии воздуха над серебряным или оксидным железо-молибденовым катализатором, который находит все более широкое применение (Х. Адкинс, Г. К. Боресков, Г. Д. Ко-

ловертнов). Главные процессы, идущие при этом, следующие [83]:

$$CH_3OH \xrightarrow{Ag} CH_2O + H_2 \qquad \Delta H = +93{,}4 \text{ кДж/моль}$$

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow H_2O + CH_2O \qquad \Delta H = -147{,}4 \text{ кДж/моль}$$

Частичное контролируемое окисление позволяет понизить эндотермичность процесса дегидрирования. Крупнотоннажное промышленное производство формальдегида осуществляют в проточных аппаратах непрерывного действия.

Прямое окисление метана при 400–600 °С в присутствии небольших количеств оксидов азота в качестве инициаторов хотя и применяется в промышленности, пока не может конкурировать с окислением метанола, так как в условиях реакции формальдегид легко окисляется далее до муравьиной кислоты, и степень превращения метана в формальдегид меньше, чем в случае метанола.

$$N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2^{\bullet}$$

$$CH_4 + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HNO_2$$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CH_3{-}O{-}O^{\bullet}$$

$$CH_3{-}O{-}O^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3{-}OOH + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_3O^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

$$CH_3{-}O{-}O^{\bullet} + CH_3O^{\bullet} \longrightarrow CH_3OOH + CH_2O$$

Уксусный альдегид в промышленности получают несколькими способами. Традиционный способ — гидратация ацетилена по М. Г. Кучерову (соли ртути остаются лучшими катализаторами) — применяется при отсутствии углеводородного сырья.

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3{-}C(=O){-}H$$

Экологически более безопасен метод А. Е. Фаворского, М. Ф. Шостаковского (см. стр. 317):

$$CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow{NaOH} CH_2{=}CH{-}OC_2H_5 \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_3O^{\oplus}}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}H + C_2H_5OH$$

Если окисление алканов трудно остановить на стадии образования альдегидов, то этилен удается успешно окислить каталитически до уксусного альдегида, и этот метод все более широко применяется в промышленности. Механизм каталитического окисления этилена до уксусного альдегида следующий:

$$C_2H_4 + O_2 \xrightarrow{CuCl_2/PdCl_2} CH_3{-}C(=O){-}H$$

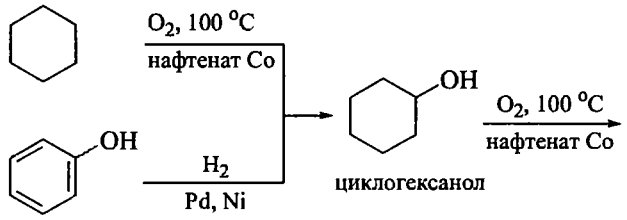
$$CH_2{=}CH_2 + [PdCl_4]^{2-} + H_2O \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}H + Pd + 4Cl^{\ominus} + 2H^{\oplus}$$

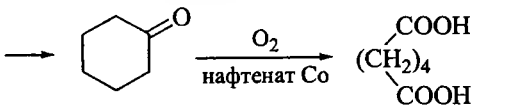
$$Pd + 2CuCl_2 + 4Cl^{\ominus} \longrightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2[CuCl_2]^{\ominus}$$

$$2[CuCl_2]^{\ominus} + 2H^{\oplus} + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Ацетон совместно с фенолом (см. главу XVII) получают в настоящее время в промышленности в основном окислением кумола.

Циклогексанон получают окислением циклогексана кислородом воздуха в присутствии катализатора — нафтенатов кобальта (солей монокарбоновых кислот циклопентана и циклогексана) — через промежуточное образование циклогексанола.





циклогексанон адипиновая кислота

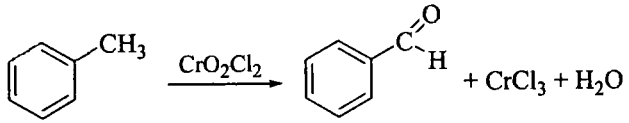
Последний получают также каталитическим гидрированием фенола (катализаторы — Pd, Ni). Циклогексанон далее используют для получения адипиновой кислоты (синтез нейлона), капролактама (синтез капрона).

19.6.2. Препаративные методы получения альдегидов и кетонов

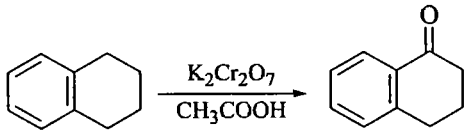
Проследим и систематизируем возможности использования основных классов органических соединений для синтеза альдегидов и кетонов.

Предельные углеводороды. Хотя альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот, из-за чего остановить окислительный процесс на стадии образования альдегида довольно трудно, тем не менее в некоторых случаях это удается.

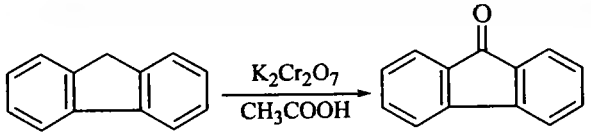
Если окисление метана до формальдегида не имеет препаративного значения и более пригодно для промышленного процесса, то бензальдегид можно получить окислением толуола мягкими окислителями (соли четырехвалентного марганца и хлористый хромил CrO_2Cl_2), но с не очень высоким выходом.



Значительно легче осуществить окисление до кетонов по метиленовой группе. Так получают циклические ароматические кетоны:



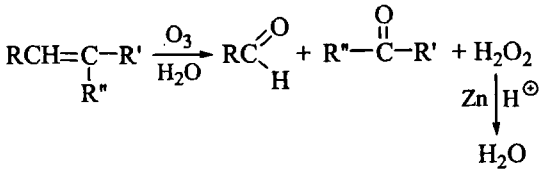
тетралин α-тетралон



флуорен флуоренон

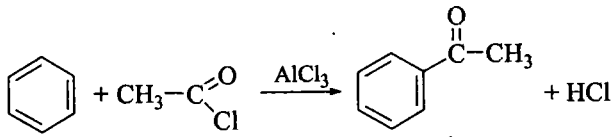
В более жестких условиях алкилбензолы окисляются до бензойной кислоты (см. главу XV).

Этиленовые углеводороды могут быть превращены в альдегиды и кетоны через озонирование.



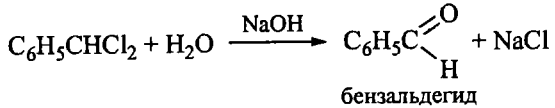
Ацетилен и его гомологи при гидратации образуют, соответственно, уксусный альдегид и кетоны (см. главу XI).

Ароматические углеводороды в результате ацилирования по Фриделю – Крафтсу образуют ароматические кетоны.



ацетофенон

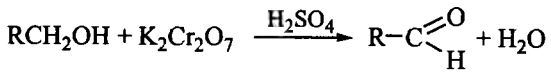
Дигалогенуглеводороды при гидролизе дают альдегиды и кетоны, если два атома галогена находятся при одном атоме углерода (геминальные). Этот метод удобен, если доступны *гем*-дигалогенуглеводороды.

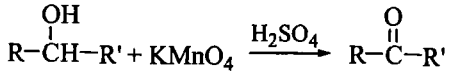


бензальдегид

Первичные и вторичные спирты при окислении сильными окислителями образуют, соответственно, альдегиды

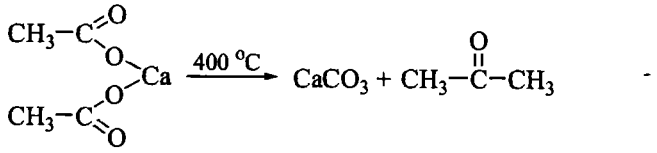
и кетоны. Для выделения альдегиды обычно отгоняют из зоны реакции, так как они имеют более низкие температуры кипения, чем спирты.



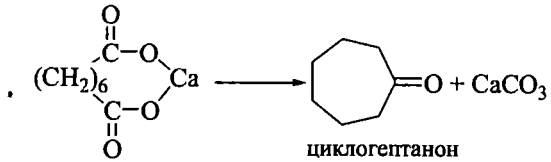


Окислительное дегидрирование спиртов более удобно для промышленного производства (см. выше), чем для препаративных целей.

Карбоновые кислоты превращают в кетоны термическим разложением солей карбоновых кислот (Ca, Ba) либо самих карбоновых кислот над оксидами металлов Ca, Mn, Ce, Th, Zn (380–400 °C).



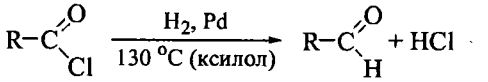
Дикарбоновые кислоты в этих условиях образуют циклические кетоны.



циклогептанон

Разложением ториевых солей двухосновных кислот Ружичка получил ранее недоступные макроциклические моно- и дикетоны с 10–30 атомами углерода в цикле, которые находят применение в парфюмерии.

Галогенангидриды карбоновых кислот восстанавливаются до альдегидов над палладиевой чернью (Розенмунд).



Прямое восстановление карбоновых кислот до альдегидов затруднено, поэтому кислоты превращают обычно в галогенангидриды, которые затем восстанавливают до альдегидов.

19.7. Экологическое послесловие

Среди альдегидов и кетонов максимальную опасность здоровью населения Земли вследствие загрязнения окружающей среды представляет самый активный и производимый в наибольших количествах формальдегид. Это обусловлено его способностью быстрого взаимодействия по многим типам функциональных групп — метиленовой, амино-, гидрокси-, альдегидной группам. В результате происходит блокирование и инактивация ферментов, сшивка белковых молекул, например, коллагена и кератина кожи, углеводов (в частности, гиалуроновой кислоты, нуклеиновых кислот). Тем самым ускоряется дубление и старение кожи, провоцируются аллергия и раковые заболевания.

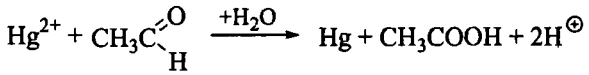
Формальдегид попадает в организм человека с воздухом через дыхательные пути, проникает через кожу (в том числе и с косметическими препаратами), с пищей и т. д. Благодаря бактерицидным свойствам формальдегид, к сожалению, широко используется недобросовестными производителями в качестве консерванта при производстве пищевых и косметических товаров, хотя во многих странах это запрещено.

Борьба с опасными последствиями попадания формальдегида в окружающую среду, контакта человека и животных с формальдегидом должна вестись как в промышленности, так и населением путем контроля качества продукции, повышения экологической и юридической грамотности.

Необходимость внедрения экологически безопасных технологий проиллюстрируем на примере производства уксусного альдегида, потребность в котором будет возрастать.

Традиционная гидратация ацетилена по Кучерову имеет ряд серьезных недостатков. Во-первых, необходимость

применения солей ртути в качестве катализатора влечет за собой опасность отравления парами ртути, являющейся очень токсичным кумулятивным ядом и образующейся в результате восстановления иона Hg^{2+}.



Профессиональные заболевания и высокая преждевременная смертность — неизбежные спутники таких производств. Во-вторых, огромные шламовые отходы, образующиеся при получении ацетилена из карбида кальция, создают серьезные проблемы для их обезвреживания и утилизации.

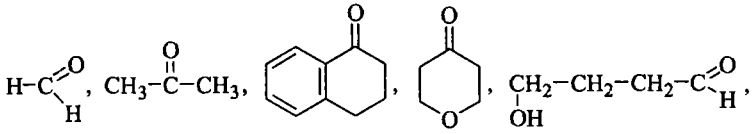
Эти проблемы исчезают при переходе на технологию получения ацетилена окислением этилена.

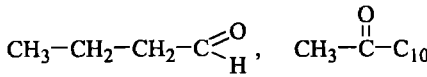
Современная безотходная технология получения ацетона (и фенола) кумольным методом значительно экономичнее и экологически чище прежней технологии получения ацетона дегидрированием изопропилового спирта, который, в свою очередь, получают гидратацией пропилена.

Задачи и упражнения

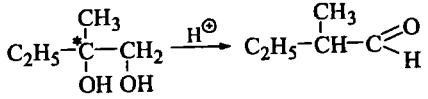
1. Напишите все структурные, геометрические, оптические, конформационные изомерные альдегиды и кетоны, имеющие молекулярную формулу C_5H_8O.

2. Оцените растворимость в воде следующих альдегидов и кетонов, расположите их в ряд по увеличению растворимости:

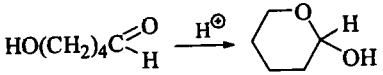




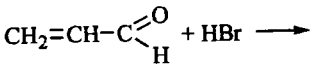
3. Предложите механизм реакции для приведенного ниже превращения. Будет ли продукт реакции оптически активным, если исходный гликоль взят оптически активный?



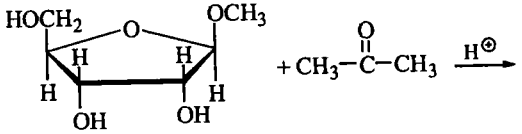
4. Предложите механизм следующей реакции, которая важна для понимания строения моносахаридов:



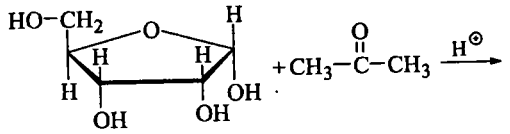
5. Как идет присоединение HBr к акролеину? Дайте объяснение.



6. Как будет протекать взаимодействие с ацетоном метил-β-рибофуранозида и α-рибофуранозы?

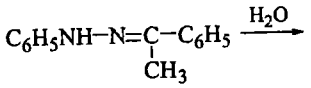


метил-β-рибофуранозид

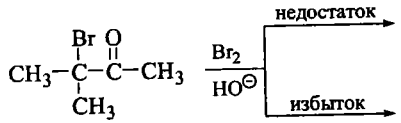


α-рибофураноза

7. Предложите механизм реакции гидролиза фенилгидразона ацетофенона. Какой катализ потребуется при этом?

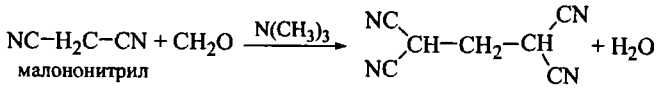


8. Напишите механизм реакций бромирования при недостатке и избытке брома:



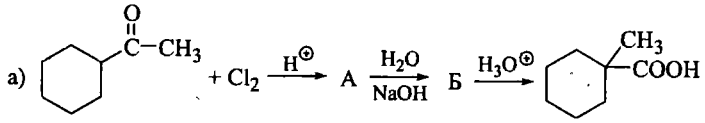
9. Какие продукты могут образоваться при нагревании с 20%-ной NaOH смеси бензальдегида и пропаналя?

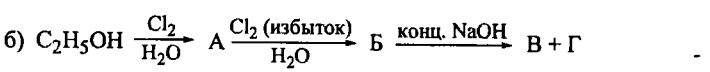
10. Предложите механизм реакции малононитрила с формальдегидом.

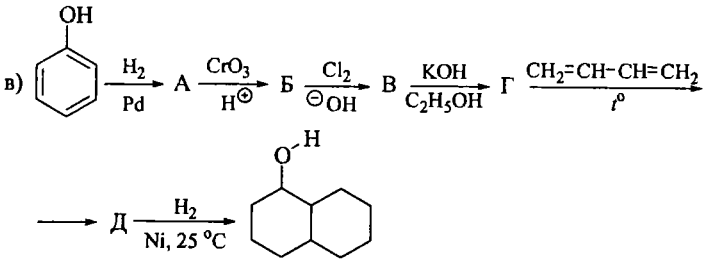


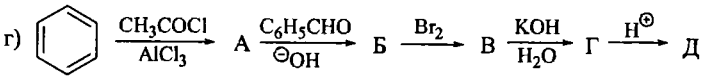
11. Почему оптически активный *втор*-бутиловый спирт теряет оптическую активность при нагревании с метилэтилкетоном и сильным основанием? Приведите механизм реакции.

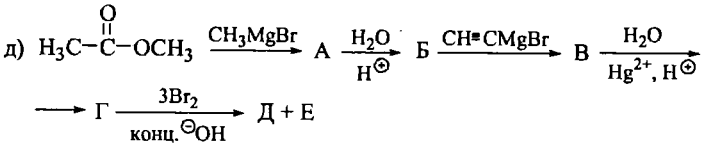
12. Осуществите следующие превращения:



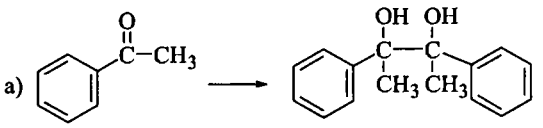


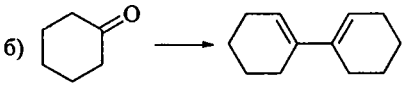


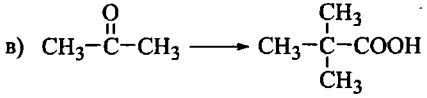


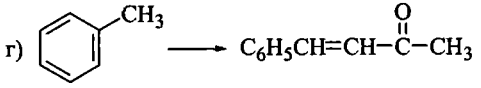


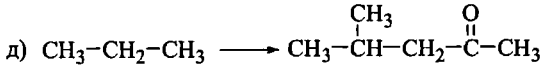
13. Осуществите следующие синтезы:





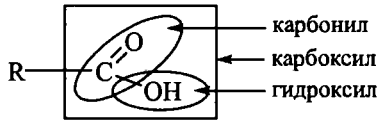






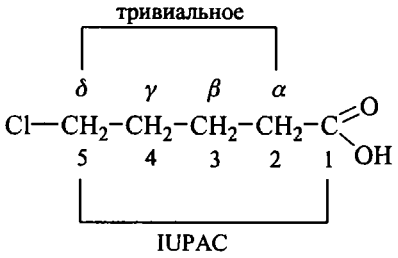
XX. Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называют соединения, в которых карбонильный атом углерода связан с гидроксильной группой.



В зависимости от природы R карбоновые кислоты подразделяются на предельные (насыщенные, R — алкил), непредельные (ненасыщенные, R — алкенил), ароматические (R — арил), циклические (R — циклоалкил) и др. Предельные и непредельные кислоты часто называют ***жирными*** (по происхождению).

Спецификой номенклатуры карбоновых кислот является широкое применение в обиходе тривиальных названий наряду с названиями, основанными на систематической и рациональной номенклатурах. Положение заместителей при использовании тривиальных названий указывают буквами греческого алфавита.



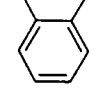
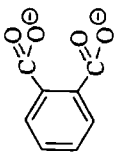
5-хлорпентановая кислота,
δ-хлорвалериановая кислота

Таблица 20-1

Некоторые кислотные радикалы и кислотные остатки (анионы)

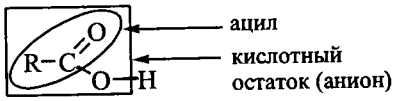
Кислота		Кислотный радикал (ацил)		Кислотный остаток (анион)	
Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4	5	6
HCOOH	Муравьиная, метановая	H–C(=O)–	Формил, метаноил	$H-C(=O)-O^{\ominus}$	Формиат, метаноат
CH_3COOH	Уксусная, этановая	$CH_3-C(=O)-$	Ацетил, этаноил	$CH_3-C(=O)-O^{\ominus}$	Ацетат, этаноат
CH_3CH_2COOH	Пропионовая, пропановая	$CH_3-CH_2-C(=O)-$	Пропионил, пропаноил	$CH_3-CH_2-C(=O)-O^{\ominus}$	Пропионат, пропаноат
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Масляная, бутановая	$CH_3(CH_2)_2-C(=O)-$	Бутирил, бутаноил	$CH_3(CH_2)_2-C(=O)-O^{\ominus}$	Бутират, бутаноат
$C_{17}H_{35}COOH$	Стеариновая	$C_{17}H_{35}-C(=O)-$	Стеарил	$C_{17}H_{35}-C(=O)-O^{\ominus}$	Стеарат
C_6H_5COOH	Бензойная	$C_6H_5-C(=O)-$	Бензоил	$C_6H_5-C(=O)-O^{\ominus}$	Бензоат

Окончание таблицы 20-1

1	2	3	4	5	6
$(CH_2)_2(COOH)_2$	Янтарная	$(CH_2)_2(C(=O)-)_2$	Сукцинил	$(CH_2)_2(C(=O)O^{\ominus})_2$	Сукцинат
$(CH_2)_4(COOH)_2$	Адипиновая	$(CH_2)_4(C(=O)-)_2$	Адипинил	$(CH_2)_4(C(=O)O^{\ominus})_2$	Адипинат
	Фталевая		Фталоил		Фталат
$CH_3-CH(OH)-C(=O)OH$	Молочная	$CH_3-CH(OH)-C(=O)-$	Лактоил	$CH_3-CH(OH)-C(=O)O^{\ominus}$	Лактат
$(HOCH)_2(COOH)_2$	Винная	$(HOCH)_2(C(=O)-)_2$	Тартратоил	$(HOCH)_2(C(=O)O^{\ominus})_2$	Тартрат

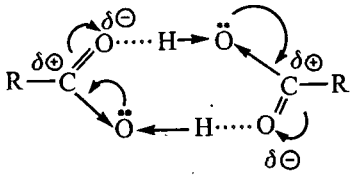
Многообразие карбоновых кислот также связано с наличием иных функциональных групп, таких, как галогены, гидрокси-, алкокси-, амино-, нитро-, карбонильные, две и более карбоксильные и др.

В карбоновых кислотах различают *кислотный радикал (ацил)* и *кислотный остаток (анион)*, образующий соль данной кислоты (табл. 20-1).



20.1. Физические свойства карбоновых кислот

Межмолекулярное взаимодействие карбоновых кислот характеризуется в первую очередь сильными водородными связями, в результате чего образуются как линейные ассоциаты, так и прочные димеры, сохраняющиеся в какой-то степени в газообразном состоянии и в разбавленных растворах карбоновых кислот в углеводородах.

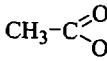
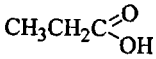
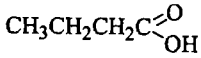
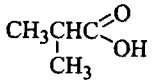
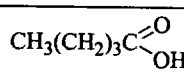
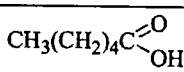


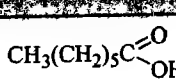
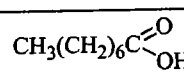
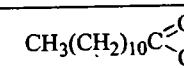
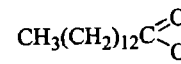
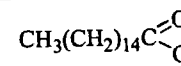
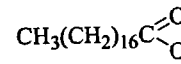
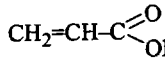
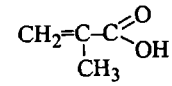
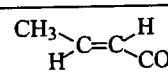
Водородная связь, образуемая водородом гидроксильной группы одной молекулы с карбонильным кислородом другой, более прочная, чем в спиртах. Это обусловливает более высокие температуры плавления и кипения карбоновых кислот (табл. 20-2) по сравнению со спиртами (табл. 17-1) близкой молекулярной массы.

Растворимость карбоновых кислот в воде несколько выше, чем у спиртов, так как и с водой кислоты образуют более прочные водородные связи. Аналогично спиртам удлинение углеводородного радикала увеличивает гидрофобность молекулы и снижает растворимость карбоновых кислот в воде. Так, кислоты C_5–C_8 при комнатной температуре

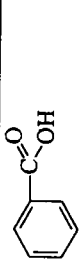
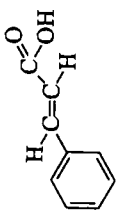
Таблица 20-2

Физические свойства некоторых карбоновых кислот

Формула	Номенклатура		Молекулярная масса	Температура, °C		pK_a
	IUPAC	Тривиальная		плавления	кипения	
1	2	3	4	5	6	7
	Метановая	Муравьиная	46	8,4	100,7	3,75
	Этановая	Уксусная	60	16,7	118,1	4,76
	Пропановая	Пропионовая	74	–22,0	141,1	4,87
	Бутановая	Масляная	88	–6,5	163,5	4,82
	2-Метил-пропановая	Изомасляная	88	–47,0	154,4	4,86
	Пентановая	Валериановая	102	–34,5	187	4,86
	Гексановая	Капроновая	116	–9,5	205	4,88

	Гептановая	Энантовая	130	–10,0	223,5	4,89
	Октановая	Каприловая	146	16,0	237,5	4,90
	Додекановая	Лауриновая	200	44	225 (133 мбар)	
	Тетра-декановая	Миристиновая	228	58	250,5 (133 мбар)	
	Гекса-декановая	Пальмити-новая	256	64	271,5 (133 мбар)	
	Окта-декановая	Стеариновая	284	69,4	287 (133 мбар)	
	Пропеновая	Акриловая	72	12,3	142	4,26
	2-Метил-пропеновая	Метакриловая	86	16	163	
	*транс*-Бутен-2-овая	*транс*-Кротоновая	86	71,6	189	4,69

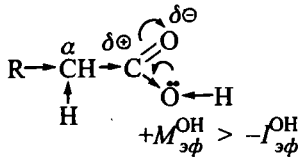
Окончание таблицы 20-2

1	2	3	4	5	6	7
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	цис-Октадецен-9-овая	Олеиновая	282	16,3	223 (133 мбар)	
$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH{=}CH)_2(CH_2)_7C(=O)OH$	Октадекадиен-9,12-овая	Линолевая	280	–9,5	230 (133 мбар)	
$CH_3(CH_2CH{=}CH)_3(CH_2)_7C(=O)OH$	Октадекатриен-9,12,15-овая	Линоленовая	278	–	230 (133 мбар)	
	Бензолкарбоновая	Бензойная	122	121,7	249	4,17
	*транс*-3-Фенилпропеновая	*транс*-Коричная	140	135	300	4,44

меют растворимость в пределах 0,1–3,7 г в 100 г воды, начиная с C_9 (пеларгоновая кислота) — практически нерастворимы в воде.

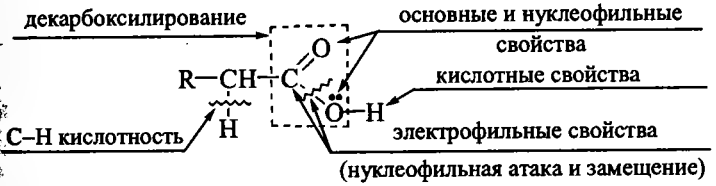
0.2. Химические свойства карбоновых кислот

Электронное строение карбоновых кислот характеризуется взаимным влиянием углеводородного радикала, гидроксильной, карбонильной групп и может быть отображено следующим образом:



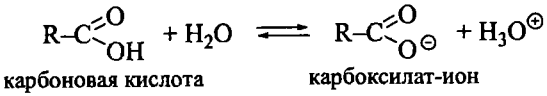
карбоновая кислота

Следовательно, можно прогнозировать для карбоновых кислот следующие типы химических реакций:



0.2.1. Кислотно-основные свойства

Карбоновые кислоты, имеющие $K_a \sim 10^{-5}$, как кислоты слабее таких минеральных кислот, как HCl, HBr, HF, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, но намного сильнее спиртов, фенолов, угольной кислоты (табл. 20-3).



карбоновая кислота — карбоксилат-ион

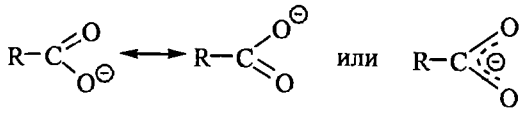
$$K = \frac{[RCOO^{\ominus}][H_3O^{\oplus}]}{[RCOOH][H_2O]}; \quad K_a = K[H_2O]; \quad pK_a = -\lg K_a$$

Таблица 20-3

Кислотность карбоновых и минеральных кислот

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
HI	~ –11	HCOOH	3,75	Бензойная	4,20
HBr	~ –9	CH_3COOH	4,75	*п*-Метоксибензойная	4,47
$HClO_4$	~ –8	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,82	*п*-Хлорбензойная	4,00
H_2SO_4	~ –3	$ClCH_2COOH$	2,86	*п*-Фторбензойная	4,14
HNO_3	–1,64	FCH_2COOH	2,58	*п*-Нитробензойная	3,43
H_3PO_4	2,12	$Cl_2CHCOOH$	0,74	*п*-Метилбензойная	4,37
HNO_2	3,37	Cl_3CCOOH	0,35	*м*-Нитробензойная	3,50
H_2CO_3	6,37	F_3CCOOH	0,23	*м*-Фторбензойная	3,89

Карбоксилат-ион в отличие от алкоголят-иона стабилизирован сопряжением, что доказано рентгеноструктурным анализом (длины обеих связей С–О одинаковы).



Влияние заместителей на величину K_a рассматривалось ранее (см. главу II).

Заместители в фрагменте R, стабилизирующие карбоксилат-ион, то есть облегчающие его образование, сильно увеличивают кислотность алифатических кислот (pK_a по абсолютной величине уменьшается). Такую роль играют электроноакцепторные заместители.

Влияние заместителей в ароматических карбоновых кислотах менее заметно, чем в алифатических (табл. 20-3), но ожидаемое; электроноакцепторные заместители и сопряжение усиливают кислотность (*п*-нитробензойная кислота сильнее бензойной и *м*-нитробензойной кислот).

Как известно, кислотно-основные взаимодействия идут с образованием более слабых кислот и оснований, чем исходные, поэтому карбоновые кислоты реагируют с оксидами, гидроксидами щелочных, щелочноземельных металлов, карбонатами, фенолятами, алкоголятами, амидами и др.

образованием солей — карбоксилатов — и более слабых кислот — воды, угольной кислоты, фенолов, спиртов, аммиака и др.

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$
кислота основание основание кислота

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightleftharpoons (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2$$
кислота основание основание кислота

$$C_6H_5ONa + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COONa + C_6H_5OH$$
основание кислота основание кислота

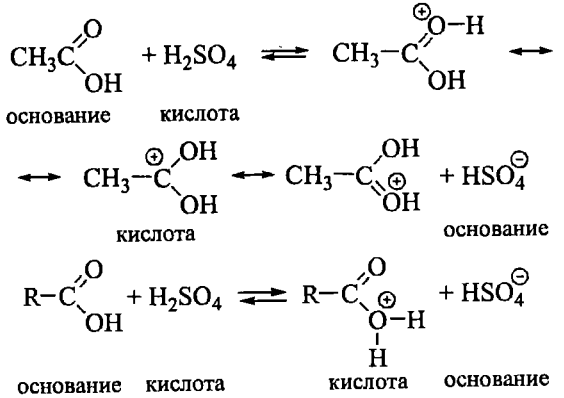
$$CH_3COOH + Na \rightleftharpoons CH_3COONa + H$$
кислота основание

$$2CH_3COOH + CaO \rightleftharpoons (CH_3COO)_2Ca + H_2O$$
кислота основание основание кислота

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^{\ominus} + {}^{\oplus}NH_4$$
кислота основание основание кислота

Образование карбоксилат-аниона сопровождается усилением нуклеофильности карбоновых кислот и облегчает процесс декарбоксилирования.

Карбоновые кислоты, реагируя с сильными кислотами, ведут себя как слабые основания, при этом возможно протонирование как карбонильного, так и гидроксильного атома кислорода.

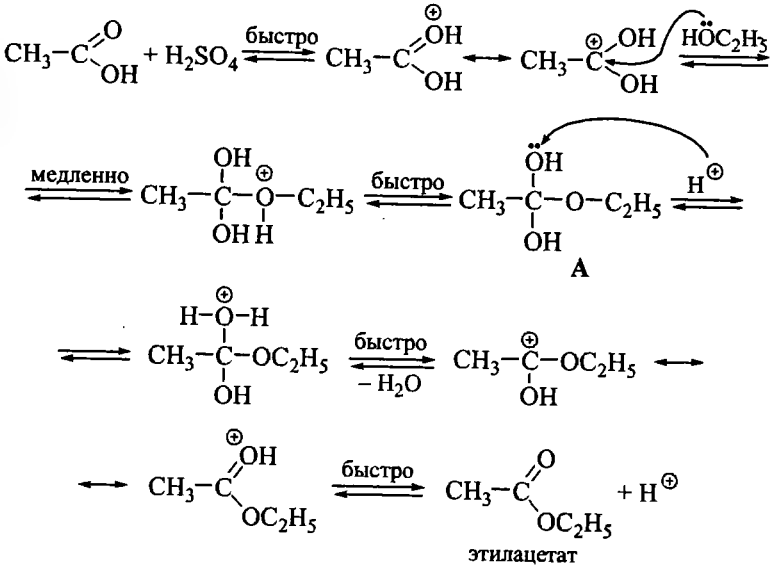


20.2.2. Реакции по карбонильной группе

Нуклеофильная атака карбонильного атома углерода карбоновой кислоты, как и в случае спирта, конкурирует с атакой нуклеофилом как основанием гидроксильного атома водорода. Вследствие этого известно очень ограниченное число нуклеофильных реагентов, способных присоединяться по карбонильной группе. К их числу относятся вода, спирты, галогенангидриды минеральных кислот, например, PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ и др., являющиеся слабыми нуклеофилами.

Карбоновые кислоты со спиртами образуют сложные эфиры. Реакция этерификации катализируется более сильными кислотами, обычно это H_2SO_4, хлороводород и др.

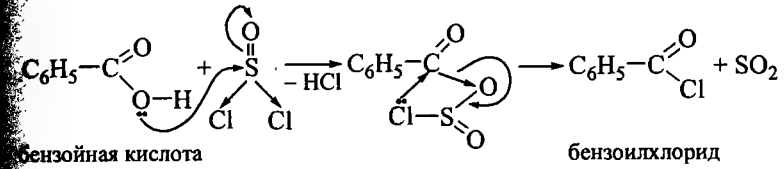
Сильная кислота, протонируя карбонильный атом кислорода, увеличивает электрофильность карбонильного углерода и облегчает присоединение слабого нуклеофила, в данном случае спирта. Потеря воды продуктом присоединения А приводит к сложному эфиру (этилацетат).



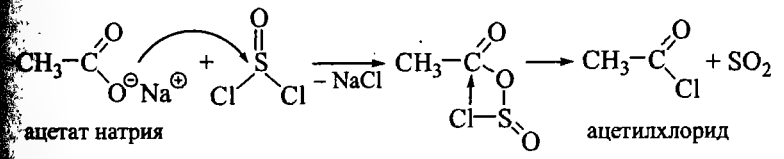
Особенностью реакции этерификации является ее обратимость, причем константа равновесия достаточно мала.

Сместить равновесие в сторону образования сложного эфира и тем самым увеличить его выход, согласно принципу Ле Шателье, можно, используя избыток одного из реагентов (обычно спирта) и удаляя из зоны реакции один из продуктов, например, воду (азеотропной отгонкой с бензолом) или сложный эфир (отгонкой).

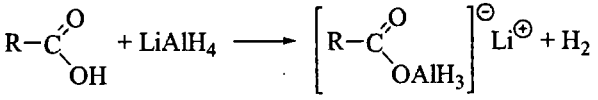
Карбоновые кислоты с PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ образуют с хорошим выходом соответствующие галогенангидриды. Механизм взаимодействия карбоновой кислоты, например, с $SOCl_2$ можно представить следующим образом:



Этот механизм, в рамках которого нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода происходит внутри или межмолекулярно на заключительной стадии процесса, подтверждается тем, что соли карбоновых кислот образуют галогенангидриды еще легче. Так в промышленности получают ацетилхлорид:

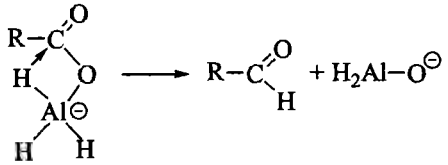


Восстановление карбоновых кислот обычными методами — каталитическим гидрированием, натрием в спирте — идет с большим трудом, но действием $LiAlH_4$ удается относительно легко осуществить восстановление до спирта. Реакция, видимо, идет следующим образом.

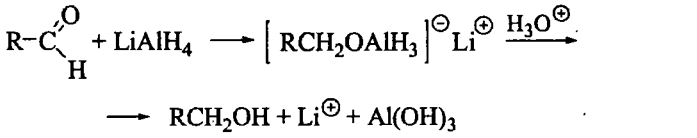


В первую очередь образуется комплексная соль алюминия, которая далее внутри- или межмолекулярным гид-

рированием, аналогично образованию галогенангидридов при взаимодействии карбоновых кислот с $SOCl_2$, восстанавливается до альдегида.



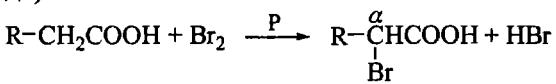
Альдегид далее легко превращается в спирт, который и является конечным продуктом реакции.



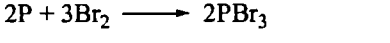
О восстановлении карбоновых кислот до альдегидов через промежуточное получение галогенангидридов карбоновых кислот см. в главе XIX.

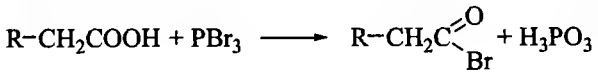
20.2.3. Галогенирование карбоновых кислот по C_α–H связи

В отличие от альдегидов и кетонов реакции карбоновых кислот по связи C_α–H идут с трудом. Так, в обычных условиях бром с трудом реагирует с карбоновыми кислотами, но в присутствии фосфора реакция идет энергично и селективно по связи C_α–H (реакция Зелинского – Геля – Фольгарда).

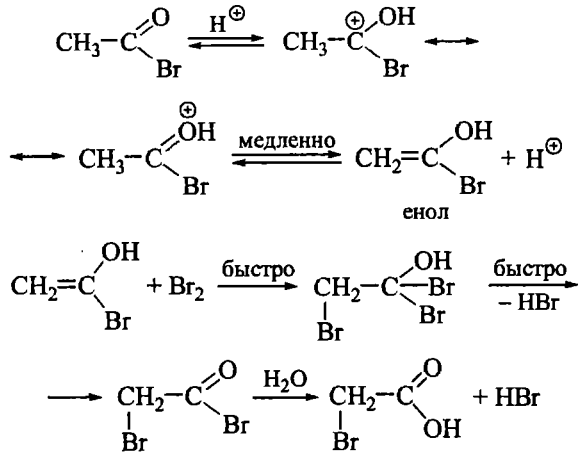


Галогенирование карбоновых кислот с фосфором, как и в случае альдегидов и кетонов, идет через промежуточное образование енола. Ускорение реакции связано с образованием галогенангидрида, который подвергается последующей енолизации намного легче, чем исходная кислота.

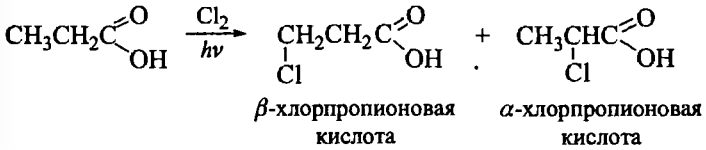




Енол затем присоединяет бром обычным образом. Разложение водой бромангидрида дает в конце концов продукт α-замещения.



α-Галогенкарбоновые кислоты могут быть получены и в условиях радикального замещения по цепному механизму, но избирательность в этом случае хуже, чем в реакции с участием фосфора, и возможно замещение в разные положения.



20.2.4. Термические превращения карбоновых кислот и их солей

Карбоновые кислоты при нагревании способны разлагаться с выделением диоксида углерода или воды. Такие реакции реализуются в зависимости от их строения при разных условиях.

Термическое декарбоксилирование при простом нагревании возможно лишь при наличии у α-углерода одной или нескольких электроноакцепторных групп:

$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{100-150\ ^\circ C} CH_3-COOH + CO_2$$

малоновая кислота — уксусная кислота

$$Cl_3C-C(=O)-OH \xrightarrow{100-150\ ^\circ C} CHCl_3 + CO_2$$

трихлоруксусная кислота — хлороформ

$$O_2NCH_2-C(=O)-OH \xrightarrow{100-150\ ^\circ C} CH_3NO_2 + CO_2$$

нитроуксусная кислота — нитрометан

Если акцепторных групп нет, то устойчивость карбоновых кислот резко возрастает, а при высоких температурах вместо декарбоксилирования идет дегидратация с образованием кетенов.

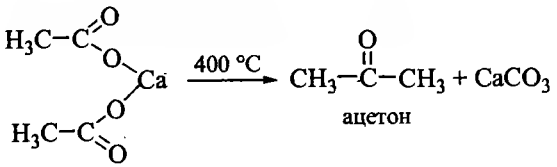
$$CH_3-C(=O)-OH \xrightarrow{600-700\ ^\circ C} CH_2=C(OH)-OH \rightleftharpoons CH_2=C=O + H_2O$$

кето-форма — енол — кетен

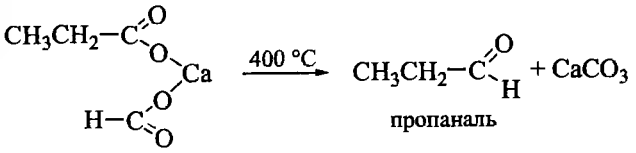
Термическое разложение солей карбоновых кислот. Облегчить декарбоксилирование карбоновых кислот можно, переводя их в карбоксилаты — соли карбоновых кислот. Натриевые соли предельных карбоновых кислот при нагревании с натронной известью (NaOH и CaO) образуют предельные углеводороды, эта реакция используется в препаративных целях (например, в лабораторных практикумах, в качестве демонстрационных опытов).

$$CH_3COONa \xrightarrow[CaO]{NaOH} CH_4 + Na_2CO_3$$

Как отмечалось ранее, соли двухвалентных металлов и карбоновых кислот при нагревании дают кетоны, а в случае смешанных солей с муравьиной кислотой — альдегиды.



ацетат кальция — ацетон



пропаналь

Окислительные превращения карбоксилатов. *Электролиз* натриевых солей карбоновых кислот по Кольбе позволяет получить углеводороды с удлиненной цепью.

$$CH_3CH_2COONa \xrightarrow[H_2O]{\text{электролиз}} CH_3CH_2CH_2CH_3 + CO_2 + NaOH$$

Реакция включает окисление карбоксилат-аниона на аноде:

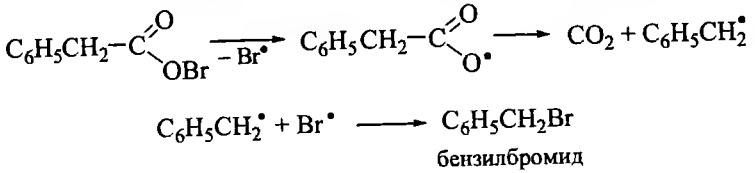
Анод | $CH_3CH_2C(=O)O^{\ominus} \xrightarrow{-e} CH_3CH_2C(=O)O^{\bullet}$

$CH_3CH_2C(=O)O^{\bullet} \xrightarrow{t^\circ} CH_3CH_2^{\bullet} + CO_2$

$CH_3CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$

Промежуточное образование радикала, видимо, происходит и в *реакции Хунсдикера* — декарбоксилировании серебряных солей карбоновых кислот в присутствии брома, который в этом случае, по существу, окисляет карбоксилат-анион.

$$C_6H_5CH_2-C(=O)-OAg + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2-C(=O)-OBr + AgBr$$



$$C_6H_5CH_2^{\bullet} + Br^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5CH_2Br$$

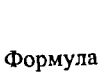
бензилбромид

20.3. Дикарбоновые кислоты

Кислоты с двумя карбоксильными группами (дикарбоновые) представлены в таблице 20-4.

Таблица 20-4

Дикарбоновые кислоты

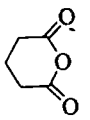
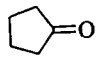
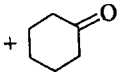
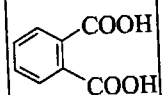
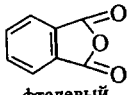
Кислота	Формула	Температура плавления, °С	$K_a^1 \cdot 10^5$ (25 °С, H_2O)	Применение
1	2	3	4	5
Щавелевая (этандиовая)		189	3500	Восстановитель и отбеливающее средство; удаление ржавчины, красок, лака, чернил
Малоновая (пропандиовая)		136 (разл.)	171	Этиловый эфир в органическом синтезе
Янтарная (бутандиовая)		185	6,6	Лаки, краски, инсектициды, алкидные смолы
Глутаровая (пентандиовая)		98	4,7	Органический синтез физиологически активных веществ

Окончание таблицы 20-4

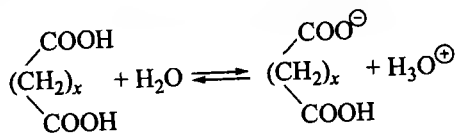
1	2	3	4	5
Адипиновая (гександиовая)		152	3,7	Полиамиды (найлон-6,6), полиуретаны, инсектициды, смазки, пластификаторы
Пимелиновая (гептандиовая)		105	3,4	Полиамиды, полиуретаны, пластификаторы
Себациновая (декандиовая)		134		Полиамиды, полиуретаны, пластификаторы, смазки
Фталевая (*о*-бензолдикарбоновая)		231	130	Глифталевые смолы, органический синтез
Терефталевая (*п*-бензолдикарбоновая)		300		Полиэфиры
Малеиновая (*цис*-бутендиовая)		130	1170	Диеновый синтез по Дильсу – Альдеру, органический синтез
Фумаровая (*транс*-бутендиовая)		287		Масла, пластификаторы, заменитель лимонной кислоты

Таблица 20-5

Поведение дикарбоновых кислот при нагревании

Кислота	Формула	Температура, °С	Продукты реакции
Щавелевая	HOOC–COOH	160–180	$CO_2 + HCOOH$ (муравьиная кислота)
Малоновая	HOOC–CH_2–COOH	140–160	$CO_2 + CH_3COOH$ (уксусная кислота)
Янтарная	HOOC–$(CH_2)_2$–COOH	300	H_2O + янтарный ангидрид
Глутаровая	HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	300	H_2O +  глутаровый ангидрид
Адипиновая	HOOC–$(CH_2)_4$–COOH	300	$CO_2 + H_2O$ +  циклопентанон
Пимелиновая	HOOC–$(CH_2)_5$–COOH	300	$CO_2 + H_2O$ +  циклогексанон
Фталевая		230	H_2O +  фталевый ангидрид

Чем ближе расположены карбоксильные группы друг к другу, тем сильнее их взаимное акцепторное влияние, тем выше значение константы кислотности.



$$K[H_2O] = K_a^1 = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[RCOO^{\ominus}]}{[RCOOH]}$$

Взаимное удаление карбоксильных групп делает их ме- ее зависимыми друг от друга. При достаточном удалении рбоксильных групп такие дикарбоновые кислоты не про- ляют каких-либо специфических свойств, отличающих х от монокарбоновых кислот.

Специфические свойства дикарбоновых кислот прояв- ются фактически только при нагревании (табл. 20-5).

0.4. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты

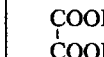
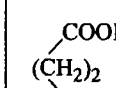
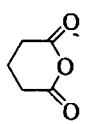
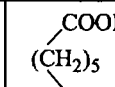
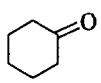
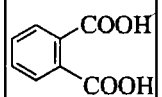
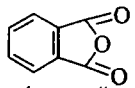
Замещенные карбоновые кислоты наряду с карбок- ильной могут содержать двойные, тройные связи и такие ункциональные группы, как атом галогена, –OH, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$, $-NO_2$, $-NH_2$ и т. д. Полифункциональные карбоно- е кислоты разнообразны по свойствам и имеют важное логическое и прикладное значение. Рассмотрим некото- е из них.

Свойства галоген- и гидроксикарбоновых кислот бл. 20-6) зависят от положения, соответственно, галоге- или гидроксигруппы по отношению к карбоксильной, чем однотипные по положению заместителя галоген-, роксикарбоновые кислоты (α-, β-, γ-) обладают близки- свойствами.

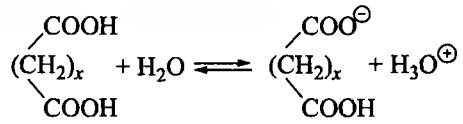
α-Галогенкарбоновые кислоты отличаются повышен- подвижностью галогена в реакциях нуклеофильного за- щения.

Таблица 20-5

Поведение дикарбоновых кислот при нагревании

Кислота	Формула	Температура, °С	Продукты реакции
Щавелевая		160–180	$CO_2 + HCOOH$ муравьиная кислота
Малоновая		140–160	$CO_2 + CH_3COOH$ уксусная кислота
Янтарная		300	$H_2O +$ янтарный ангидрид
Глутаровая		300	$H_2O +$  глутаровый ангидрид
Адипиновая		300	$CO_2 + H_2O +$ циклопентанон
Пимелиновая		300	$CO_2 + H_2O +$  циклогексанон
Фталевая		230	$H_2O +$  фталевый ангидрид

Чем ближе расположены карбоксильные группы друг к другу, тем сильнее их взаимное акцепторное влияние, тем выше значение константы кислотности.

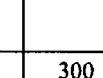


$$K[H_2O] = K_a^1 = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[RCOO^{\ominus}]}{[RCOOH]}$$

Взаимное удаление карбоксильных групп делает их менее зависимыми друг от друга. При достаточном удалении карбоксильных групп такие дикарбоновые кислоты не проявляют каких-либо специфических свойств, отличающих их от монокарбоновых кислот.

Специфические свойства дикарбоновых кислот проявляются фактически только при нагревании (табл. 20-5).

20.4. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты

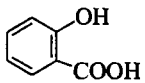
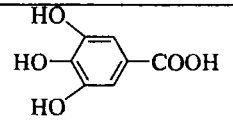
Замещенные карбоновые кислоты наряду с карбоксильной могут содержать двойные, тройные связи и такие функциональные группы, как атом галогена, –OH, ,  , $-NO_2$, $-NH_2$ и т. д. Полифункциональные карбоновые кислоты разнообразны по свойствам и имеют важное биологическое и прикладное значение. Рассмотрим некоторые из них.

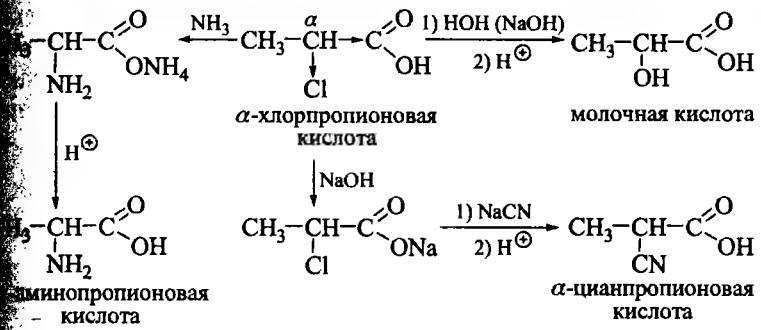
Свойства галоген- и гидроксикарбоновых кислот (табл. 20-6) зависят от положения, соответственно, галогена или гидроксигруппы по отношению к карбоксильной, причем однотипные по положению заместителя галоген-, гидроксикарбоновые кислоты (α-, β-, γ-) обладают близкими свойствами.

α-Галогенкарбоновые кислоты отличаются повышенной подвижностью галогена в реакциях нуклеофильного замещения.

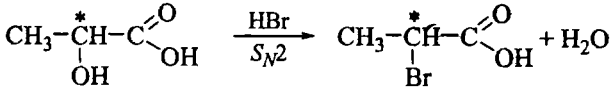
Таблица 20-6

Гидроксикарбоновые кислоты

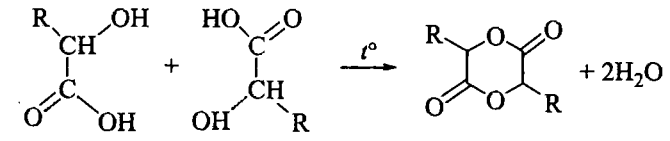
Кислота	Формула	Температура плавления, °С	$K_a^1 \cdot 10^5$ (H_2O, 25 °С)	Природные источники, применение
Гликолевая (гидроксиуксусная)	$CH_2(OH)-COOH$	80	15,2	Недозрелый виноград, свекловичный сок
Молочные (α-гидроксипропионовые)	$CH_3-CH(OH)-COOH$	16,8 (рацемат)	15,5 (рацемат)	Кислое молоко, сыр, квашеная капуста, силос
Гидракриловая (β-гидроксипропионовая)	$CH_2(OH)-CH_2-COOH$		3,1	Получают присоединением воды к акриловой кислоте
Яблочные (гидроксиянтарные)	$CH_2(COOH)-CH(OH)-COOH$	128 (рацемат)		Яблоки, рябина, малина, крыжовник, барбарис
Винные (α,α'-дигидроксиянтарные)	$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$	170 (+)-винная	130 (+)-винная	Виноград, ягоды, вино
Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая)	$HO-C(CH_2-COOH)(COOH)-CH_2-COOH$	153	84	Лимон, ягоды, фрукты, молоко, кровь
Салициловая (2-гидроксибензойная)		159	106	Антисептик, консервант, синтез лекарств, фунгицидов, красителей и т. д.
Галловая (3,4,5-тригидроксибензойная)		206 (разл.)		Чернильные орешки, листья чая, кора дуба, ивы



α-Гидроксикарбоновые кислоты также легко вступают в реакции нуклеофильного замещения гидроксигруппы, при нагревании отщепляют воду с образованием циклических сложных эфиров — *лактидов*. Нуклеофильное замещение идет по S_N2 механизму и сопровождается обращением конфигурации в случае оптически активной оксикислоты, например, молочной:

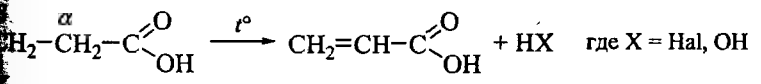


(*S*)-молочная кислота — (*R*)-α-бромпропионовая кислота



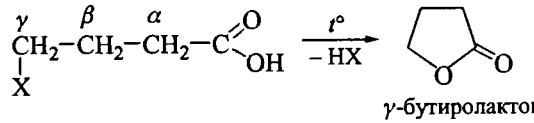
α-гидроксикарбоновая кислота — 3,6-диалкил-1,4-диоксандион-2,5 (лактид)

β-Галоген- и β-гидроксикарбоновые кислоты легко отщепляют при нагревании HHal и H_2O, образуя α,β-непредельные карбоновые кислоты.

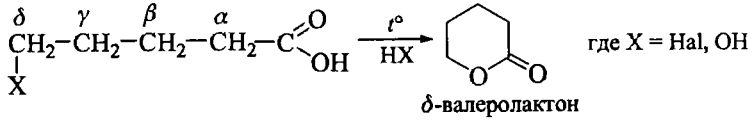


акриловая кислота

γ,δ-Галоген- и γ,δ-гидроксикарбоновые кислоты легко (γ-гидроксикислоты — даже в водных растворах) превращаются в *лактоны* — циклические сложные эфиры. Реакция идет настолько легко, что γ-гидроксикарбоновые кислоты не удается выделить.



γ-бутиролактон

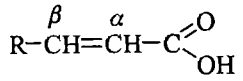


где X = Hal, OH

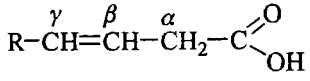
δ-валеролактон

20.5. Непредельные карбоновые кислоты

Специфическими свойствами непредельные карбоновые кислоты обладают, если двойная связь находится в α,β- или β,γ-положениях. При большом удалении двойной связи от карбоксильной группы обе группировки ведут себя обычным образом.

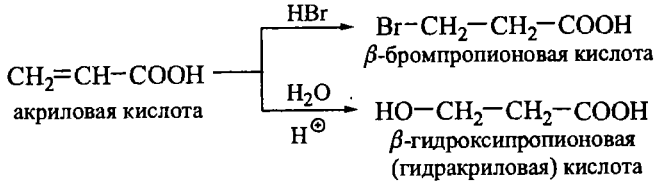


α,β-непредельная кислота



β,γ-непредельная кислота

α,β-Ненасыщенные кислоты вступают в реакции присоединения по двойным связям, хотя они обычно протекают медленнее, чем у алкенов. Это легко объясняется электроноакцепторным влиянием карбоксильной группы, которая уменьшает π-электронную плотность в области C=C связи. Присоединение несимметричных реагентов идет против правила Марковникова:

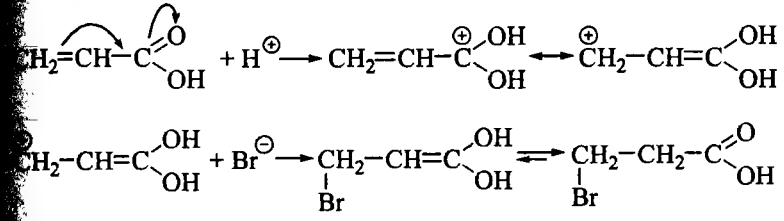


акриловая кислота

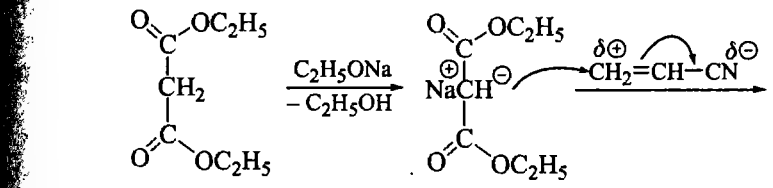
β-бромпропионовая кислота

β-гидроксипропионовая (гидракриловая) кислота

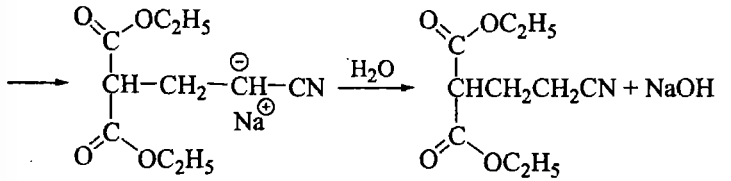
Такие реакции очевидны, если принять во внимание 1,4-присоединение протона по карбонильному кислороду нуклеофила по β-углероду.



Уменьшение π-электронной плотности в области C=C связи облегчает нуклеофильную атаку по двойной C=C связи α,β-непредельных кислот (и их производных), причем настолько, что становится возможным нуклеофильное присоединение C–H-кислот, как в реакции Михаэля.

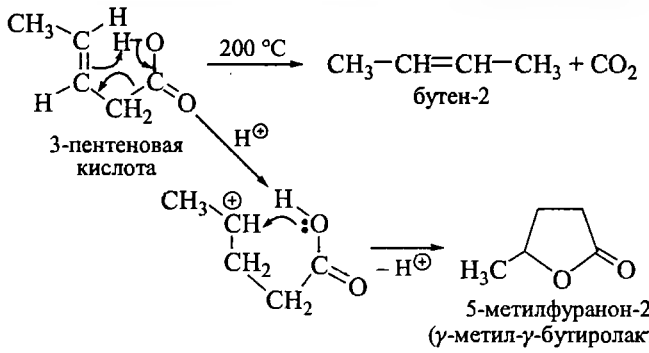


диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир)



β-цианоэтилмалоновый эфир

β,γ-Непредельные карбоновые кислоты, проявляя обычные свойства, характерные для >C=C< и COOH групп, при нагревании претерпевают декарбоксилирование, а в кислой среде образуют лактоны:



20.6. Нахождение карбоновых кислот в природе

Карбоновые кислоты встречаются в природе, как правило, в виде производных — в первую очередь сложных эфиров, а также амидов. Тем не менее они встречаются и в свободном виде, например, простейшая из карбоновых кислот, *муравьиная*: именно с ней связано сильное раздражающее действие при укусах муравьев и соприкосновении с крапивой.

Уксусная кислота известна с древних времен в виде уксуса (разбавленного водного раствора уксусной кислоты), образуется при уксуснокислом брожении спиртовых жидкостей на воздухе (прокисание вина), при гниении и брожении (в кислом молоке, сыре, прогорклом масле и т. д.).

В свободном виде (зеленые листья), в виде солей, сложных эфиров уксусная кислота встречается иногда в растениях, выделениях человека и животных.

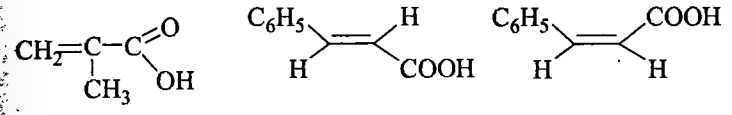
Масляная кислота образуется при «маслянокислом» брожении углеводов под влиянием плесневых грибков и бактерий Bacillus butyricus, Clostridium, Granulobacter и др. и находится в свободном виде в прогорклом масле.

Бензойная кислота найдена в перуанском и толуанском бальзамах.

Лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая кислоты в виде сложных эфиров с глицерином входят в состав жиров.

Наиболее известные оксикислоты и их природные источники упомянуты ранее.

Если низшие непредельные карбоновые кислоты практически не встречаются в природе (редкие примеры: метакриловая в виде сложного эфира в ромашковом масле; свободная коричная кислота — в коричном масле, в виде эфиров — в перуанском, толуанском бальзамах; *аллокоричная* кислота в виде эфира с алкалоидом, родственным кокаину, — в листьях кустарника кока), то высшие непредельные кислоты в виде эфиров широко представлены в жирах, особенно в растительных маслах (жидкие жиры).

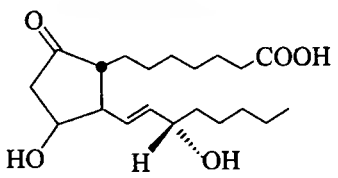


метакриловая кислота | коричная кислота | аллокоричная кислота

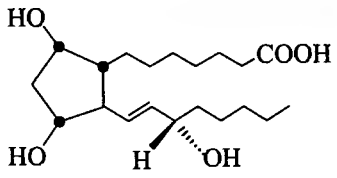
Простейшая дикарбоновая кислота, *щавелевая*, содержится во многих растениях, например, в щавеле, ревене, кислице. Поступающая с пищей щавелевая кислота выводится из организма млекопитающих в виде оксалата кальция с мочой, а при патологии образует в почках и мочевом пузыре камни, состоящие из оксалата кальция. *Янтарная* кислота обнаружена в продуктах термического разложения янтаря. *Адипиновая* кислота содержится в соке сахарной свеклы. Во многих растениях, грибах, лишайниках встречается *фумаровая* кислота.

Простагландины — производные эйкозановой кислоты, содержащие циклопентановое кольцо, относятся к полифункциональным кислотам природного происхождения. Структура первого простагландина была установлена в 1962 году, а первый его синтез осуществлен в 1968 году.

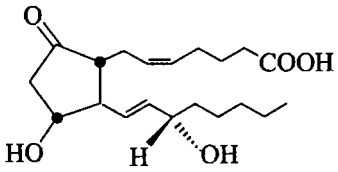
Многочисленные природные простагландины образуются из первичных простагландинов $ПГЕ_1$, $ПГЕ_{1a}$, $ПГЕ_2$, $ПГЕ_{2a}$, $ПГЕ_3$, $ПГЕ_{3a}$:



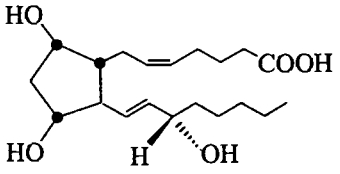
$ПГЕ_1$



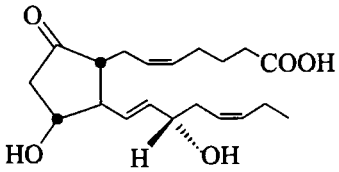
$ПГЕ_{1a}$



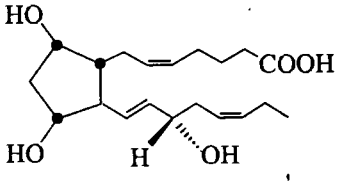
$ПГЕ_2$



$ПГЕ_{2a}$

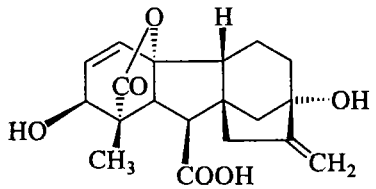


$ПГЕ_3$



$ПГЕ_{3a}$

Возрастающий интерес к простагландинам вызван их высокой физиологической активностью. Простагландины регулируют свертывание крови, менструальные циклы, секреторные функции желудка, артериальное давление, необходимы для эрекции и эякуляции у мужских особей, вызывают сокращение мышцы матки, поддерживают гормональную активность. Простагландины проявляют свою активность в чрезвычайно малых количествах — при концентрации 1 нг/мл (одна миллиардная доля грамма).

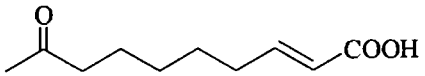


гиббереллиновая кислота (гиббереллин A_3)

Гиббереллины выделены впервые из грибка *Gibberella fujikuroi*, а в промышленных масштабах получают культивированием, но они широко распространены и в растительном мире, ускоряя рост и цветение растений. Наиболее важным и активным из гиббереллинов является гиббереллиновая кислота, применяемая для обработки виноградников, цитрусовых, вишни, ячменя. Гиббереллины являются типичными *фитогормонами* — веществами, в малых количествах регулирующими обмен веществ и рост растений.

Феромоны, или *половые аттрактанты*, — вещества, выделяемые насекомыми для привлечения особей противоположного пола того же или близкого вида, приобрели в настоящее время большое практическое значение как экологически безвредные средства борьбы с вредными насекомыми в сельском хозяйстве.

Среди первых феромонов, известных с 1959 г. (Бутлер), — *телергон*, или *транс*-9-кетодецен-2-овая кислота, выделяемая пчелиной маткой, препятствующая откладыванию яиц рабочими пчелами и выращиванию новых маток, регулируя таким образом состав пчелиной семьи. Примеры других феромонов даны в разделе 10.4.



транс-9-кетодецен-2-овая кислота (телергон)

20.7. Практическое применение карбоновых кислот

Свободные карбоновые кислоты находят не столь широкое практическое применение, как их соли и иные производные. Отметим некоторые области.

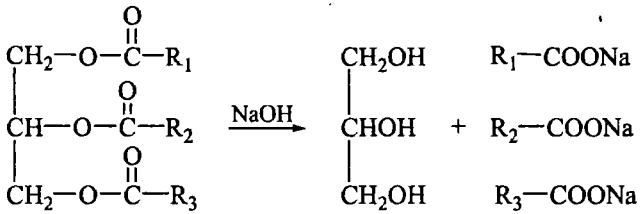
Растворители. В качестве растворителя из карбоновых кислот используют только уксусную кислоту, например, в производстве триацетата целлюлозы. Вследствие устойчивости к окислению она особенно удобна для осуществления реакций окисления, в отличие от муравьиной кислоты.

Консерванты. Бактерицидные антисептические свойства карбоновых кислот широко используются в пищевой

промышленности. В качестве консервантов применяют муравьиную, уксусную, лимонную, бензойную, салициловую кислоты. Последние две вводят в косметические композиции в качестве бактерицидных добавок.

Агенты вулканизации. Бензойная, салициловая, фталевая кислоты используются в качестве замедлителей вулканизации, а лауриновая, олеиновая, рицинолевая, стеариновая кислоты, наоборот, в качестве активаторов вулканизации.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) понижают поверхностное натяжение жидкостей, особенно воды. Как ПАВ жирные кислоты в виде натриевых или калиевых солей, называемых мылами (твердые или жидкие соответственно), известны еще с древних времен. Получают мыла гидролизом малоценных растительных или животных жиров и масел или из синтетических жирных карбоновых кислот C_{12}–C_{18}. Свойства ПАВ обусловлены наличием в их молекулах гидрофобного углеводородного остатка и гидрофильной группы.



глицерат (жиры) глицерин мыла

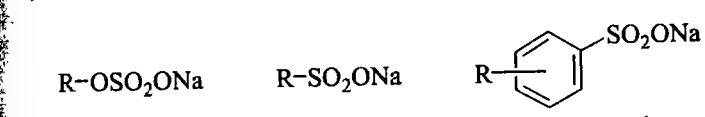
Мыла и другие ПАВ образуют коллоидные растворы, в которых ассоциаты, так называемые мицеллы, построены таким образом, что гидрофобные остатки направлены вовнутрь, а гидрофильные участки расположены на поверхности мицеллы, то есть обращены к окружающей ее воде. Частицы жира и грязи входят в мицеллы, увлекаются с последними водой и в итоге удаляются с очищаемой поверхности.

Мыла в воде частично гидролизуются, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию.

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

В жесткой воде образуются нерастворимые в ней кальциевые и магниевые соли карбоновых кислот, не обладающие моющим действием, так как с их участием мицелла не формируется. По этой причине в жесткой воде моющая способность мыла резко снижается. Кроме того, нерастворимые соли, осаждаясь на ткани, вызывают ее потемнение («серая стирка»). Для образования растворимых комплексов с ионами кальция, магния, тяжелых металлов и предотвращения этого явления в моющие средства добавляют так называемые мягчители, например, полифосфат натрия, полифосфоновые кислоты, этилендиаминтетрауксусную кислоту и т. д.

Мыла относятся к *анионоактивным ПАВ*. К этой же группе ПАВ относятся натриевые соли алкилсерных кислот (алкилсульфаты), алкансульфокислот (алкансульфонаты), алкилбензолсульфокислот (алкилбензолсульфонаты):

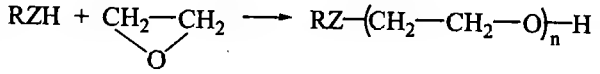


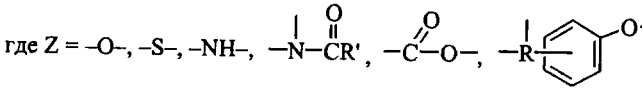
алкилсульфаты алкансульфонаты алкилбензолсульфонаты

где R — алкил C_{10}–C_{18}

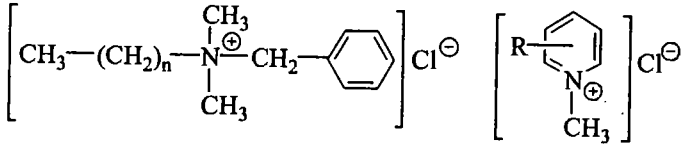
Анионоактивные ПАВ получили наиболее широкое распространение. На их основе производят все жировые мыла и большинство синтетических моющих средств (СМС).

Второе место после анионоактивных ПАВ по объему промышленного производства занимают *неионогенные ПАВ*. В основном они являются эфирами *полиэтиленгликоля* с первичными или вторичными синтетическими спиртами, карбоновыми кислотами, алкилфенолами, алкилнафтолами, алифатическими аминами и амидами, меркаптанами и т. д. Часто неионногенные ПАВ применяют как компоненты СМС.

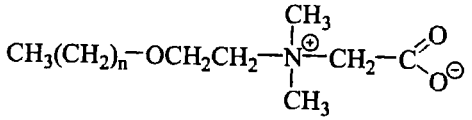


где Z = –O–, –S–, –NH–,  и т. д.

Катионоактивные ПАВ содержат в качестве гидрофильной части фрагмент аммониевого катиона и являются аммонийными или пиридиниевыми солями. Используются они как флотационные агенты, дезинфекционные средства, добавки к СМС.



Амфолитные ПАВ содержат в качестве гидрофильных фрагментов одновременно катионные и анионные группы. Такие ПАВ применяют для изготовления шампуней для волос, детских моющих средств.



Современные СМС являются сложными смесями различных компонентов, среди которых — ПАВ, мягчители, отбеливатели (удаляют окрашенные загрязнения, например, пятна от фруктов), оптические отбеливатели (придают выстиранному белью эффект белизны), ингибиторы посерения (предотвращают повторное осаждение удаляемых загрязнений), гидротопы (увеличивают растворимость и ускоряют растворение ПАВ в воде), стабилизаторы пены (повышают устойчивость пены), пеногасители (предотвращают слишком сильное пенообразование), биодобавки (ферменты, ускоряющие удаление нерастворимых белков), бактерициды, душистые вещества и др.

Таблица 20-7

Состав СМС для стирки тканей

Компонент	Функциональное назначение	Содержание, %		
		«Эра»	«Новость»	«Лотос»
Смесь алкилбензолсульфонатов, алкансульфонатов, алкилсульфонатов	ПАВ	20	33	20
Моноалкилоламиды	Стабилизатор пены	2	2	2
Триполифосфат натрия	Мягчитель	35	5	40
Сульфат натрия	Щелочная добавка	5–10	50	26
Карбонат натрия	Щелочная добавка	10–15	–	–
Силикат натрия	Щелочная добавка	5	–	1
Перборат натрия	Отбеливатель	10–15	–	–
Карбоксиметилцеллюлоза	Ингибитор посерения	0,9	–	0,9
Замещенные стильбены	Оптический отбеливатель	0,2	0,2–0,3	0,2–0,3
Душистые вещества	Парфюмерная отдушка	0,1	0,1–0,3	0,1–0,3

В таблице 20-7 приведен состав отечественных СМС, рекомендованных для стирки хлопчатобумажных тканей («Эра»), шелковых, шерстяных тканей, тканей из искусственных и синтетических волокон («Новость»), универсального СМС («Лотос»).

ПАВ находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, быту. Они используются на санитарно-гигиенические нужды, в технологических процессах химической, нефтехимической, химико-фармацев-

тической, пищевой промышленностей, как присадки к нефтепродуктам, в качестве флотореагентов, эмульгаторов, ингибиторов коррозии и т. д.

20.7.1. Синтезы на основе карбоновых кислот

Карбоновые кислоты широко используют в органическом синтезе, в том числе промышленном, для получения самых разнообразных продуктов. Вот некоторые примеры.

Винилацетат, необходимый для синтеза поливинилацетата, широко применяющегося в производстве эмульсионных красок и лаков, клеев, поливинилового спирта и др., получают из ацетилена и уксусной кислоты в присутствии ацетата цинка.

$$CH_3COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{(CH_3COO)_2Zn} CH_2{=}CH{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

винилацетат

Полиэфиры, полиамиды на основе дикарбоновых кислот относятся к числу широко распространенных и крупнотоннажных синтетических материалов, используемых в виде волокон, клеев, конструкционных, электроизоляционных материалов, бытовых изделий.

Поликонденсацией терефталевой кислоты (лучше — диэфира) с этиленгликолем получают полиэтилентерефталат (см. главу XVII). Прядением из расплава и растяжением при 70 °С из полиэтилентерефталата получают синтетическое волокно (лавсан, терилен, дакрон и др.).

В результате поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином при 275 °С образуется полигексаметиленадипинамид, из которого изготавливают синтетическое волокно (найлон, полиамид-6,6, анид и др.), пленки, бытовые изделия, шестерни, втулки, подшипники и т. д.

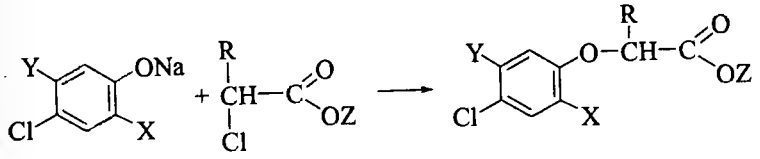
$$HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow{275\ ^\circ C}$$

адипиновая кислота — гексаметилендиамин

$$\longrightarrow \sim\!\!\left[HN(CH_2)_6NH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\right]_n\!\!\sim$$

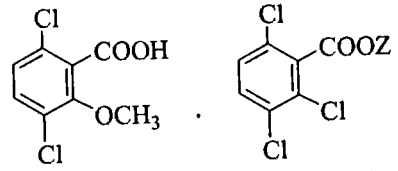
найлон-6,6

Гербициды. Среди химических средств уничтожения растительности (гербицидов) заметное место занимают производные хлорфеноксиалкилкарбоновых кислот, бензойной кислоты, галогензамещенных алифатических кислот. Хлорфеноксикарбоновые кислоты получают действием хлорфенолятов на α-хлоркарбоновые кислоты:



Гербицид	Состав
2,4-ДА (дипал)	X = Cl; Y = H; R = H; Z = $^{\oplus}NH_2(CH_3)_2$, $^{\oplus}NH(CH_2CH_2OH)_3$
2,4-ДБ	X = Cl, Y = H, R = H, Z = C_4H_9
2,4-ДП (дихлорпроп)	X = Cl, Y = H, R = CH_3, Z = $Na^{\oplus}$
2М-4Х (агроксон)	X = CH_3, Y = H, R = H, Z = $Na^{\oplus}$
2М-4ХП (комбитокс)	X = CH_3, Y = H, R = CH_3, Z = $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $^{\oplus}NH_2(CH_2CH_2OH)_2$
2,4,5-ТП	X = Cl, Y = Cl, R = CH_3, Z = $^{\oplus}NH_2(CH_3)_2$

Близки к ним по свойствам галогензамещенные бензойные кислоты:



банвел-Д (3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота)

2,3,6-ТБК (2,3,6-трихлорбензоат)

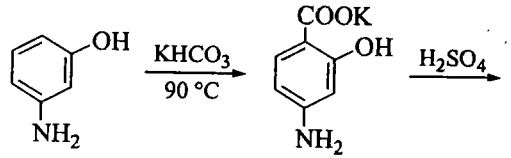
где Z = $K^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $^{\oplus}NH_4$

полигалогенкарбоновые кислоты:

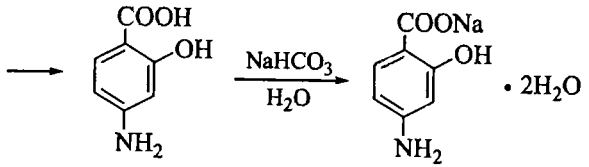
ТХА
(трихлорацетат натрия)

далапон
(α,α-дихлорпропионат натрия)

Лекарственные вещества. Карбоновые кислоты широко используются как в качестве лекарственных средств, так и для синтеза последних на их основе. Известный антитуберкулезный препарат ПАСК (*п*-аминосалициловой кислоты натриевая соль) получают из *м*-аминофенола реакцией Кольбе по аналогии с салициловой кислотой.



м-аминофенол

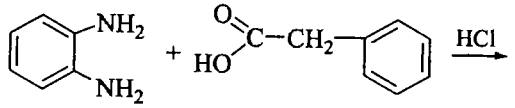


п-аминосалициловая кислота

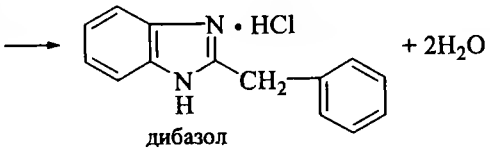
ПАСК

Синтез аспирина из салициловой кислоты описан в главе XVII.

Еще один пример. Фенилуксусная кислота с *о*-фенилендиамином дает 2-бензилбензимидазол, гидрохлорид которого известен как спазмолитическое (снимающее спазмы кровеносных сосудов, бронхов, брюшной полости) средство дибазол.



о-фенилендиамин фенилуксусная кислота



дибазол

20.8. Получение карбоновых кислот

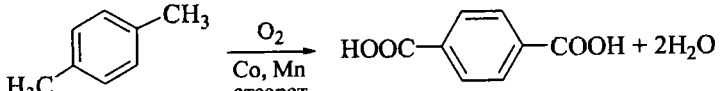
20.8.1. Реакции окисления

Карбоновые кислоты образуются в результате достаточно глубокого окисления органических соединений. В зависимости от природы исходного соединения условия реакции и тип окислителя очень варьируются.

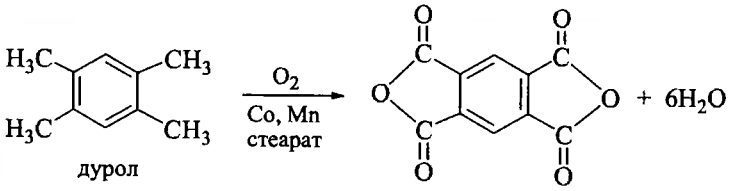
Алканы. Прямое окисление алканов с целью получения синтетических жирных кислот осуществляется в промышленности кислородом воздуха в присутствии $KMnO_4$. Таким образом из нефтяных алканов получают смесь моно-, ди-, окси-, кетокарбоновых кислот. В результате выделения, разделения и фракционирования получают фракции карбоновых кислот C_5–C_6, C_7–C_9, C_{10}–C_{16}, C_{17}–C_{20}, C_{20} и выше. Синтетические жирные кислоты далее используют в производстве пластичных смазок, синтетических масел и пластификаторов, латексов и лакокрасочных материалов, ПАВ, мыл и СМС, синтетических спиртов и т. д.

Алкены и *алкины* окисляются сильными окислителями по двойной или тройной связи до насыщенных карбоновых кислот. Такое окисление используют как для идентификации алкенов и алкинов, так и в препаративных целях.

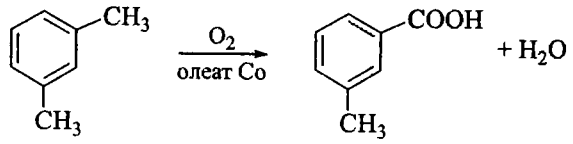
Алкилбензолы легко окисляются с образованием соответствующих ароматических кислот. Так в промышленности получают важные в практическом плане бензойную, терефталевую, фталевую, толуиловые, пиромеллитовую кислоты.



п-ксилол терефталевая кислота



дурол — пиромеллитовый диангидрид



м-ксилол — *м*-толуиловая кислота

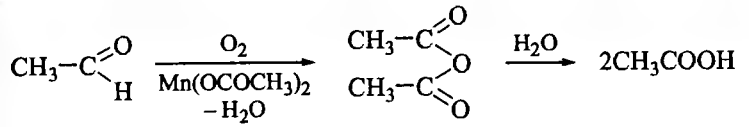
Окисление алкилбензолов можно осуществить и в препаративных целях, в этом случае обычно в качестве окислителя применяют $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 в присутствии кислот.

Фталевую и малеиновую кислоты (ангидриды) получают каталитическим окислением нафталина и бензола соответственно (см. раздел 15.5.2).

Спирты окисляются до карбоновых кислот легче, чем углеводороды (глава XVII), часто являясь промежуточными продуктами окисления углеводородов. Так, адипиновую кислоту, необходимую для синтеза полиамидов, в промышленности получают из фенола или циклогексана. В обоих случаях промежуточным продуктом является циклогексанол (см. главу XIX).

Для препаративного окисления спиртов обычно также применяют $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 в кислой среде.

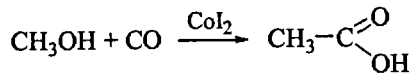
Альдегиды легко окисляются (в том числе препаративно) до карбоновых кислот даже слабыми окислителями типа оксидов серебра, меди (см. главу XIX). Так, одним из основных методов получения уксусной кислоты является окисление уксусного альдегида кислородом воздуха в присутствии солей марганца, причем продуктом окисления является уксусный ангидрид, который далее гидролизуется до уксусной кислоты.



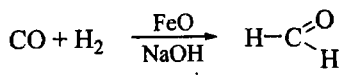
Окисление *кетонов* до карбоновых кислот описано в главе XIX.

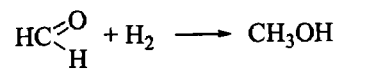
20.8.2. Оксосинтез. Карбонилирование спиртов

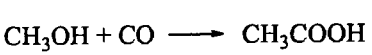
Уксусную кислоту получают также карбонилированием метанола в присутствии иодида кобальта (CoI_2) при 150 °C и давлении 2–5 МПа.

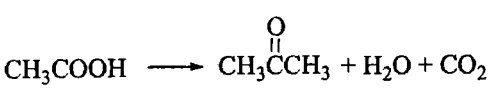


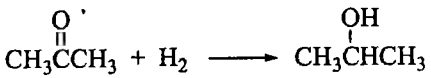
Оксосинтез можно направить в сторону получения карбоновых кислот, но в результате образуется сложная смесь кислородсодержащих соединений — спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и др. (синтол-процесс Фишера – Тропша: 400–450 °C, 1,0–1,5 МПа, FeO + NaOH). При этом идут следующие реакции:

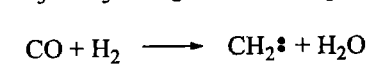


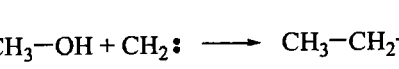


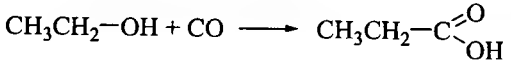


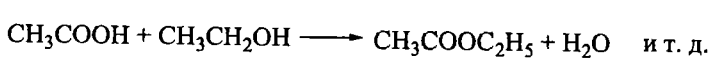










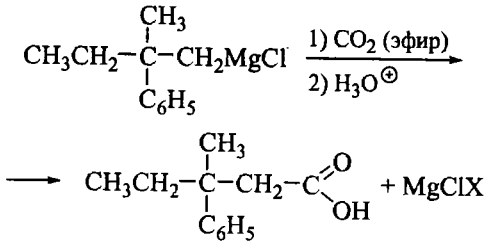


Очевидно, что карбонилирование спиртов предпочтительнее всего осуществлять для синтеза карбоновых кислот.

20.8.3. Препаративные методы получения карбоновых кислот

Удобными исходными продуктами в синтезе карбоновых кислот являются галогенуглеводороды.

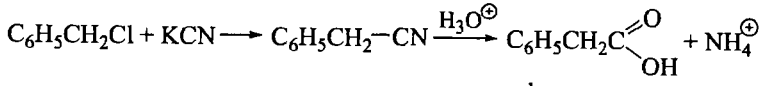
Синтезы Гриньяра с участием магнийорганических соединений и диоксида углерода позволяют получать карбоновые кислоты с удлинением углеродной цепи на один углерод, например:



3-метил-3-фенилпентановая кислота (50%)

Промежуточную магниевую соль разлагают сильной кислотой, обычно соляной.

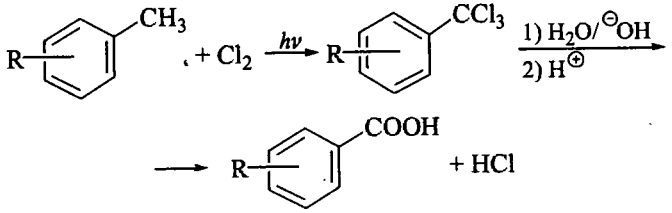
Гидролиз нитрилов. Поскольку галогенуглеводороды легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, удобно получать сначала нитрилы кислот, которые далее при гидролизе превращают в карбоновые кислоты.



фенилуксусная кислота

Нитрилы могут быть получены и другими способами: из альдегидов и кетонов присоединением синильной кислоты (глава XIX), ароматические нитрилы — через диазониевые соли (глава XIV).

Гидролиз тригалогеналкилов. Если имеются доступные тригалогеналкилы, то их гидролизом можно получить карбоновые кислоты. Так получают, например, бензойные кислоты.



20.9. Экологическое послесловие

Производства, связанные с карбоновыми кислотами, с точки зрения экологической безопасности организуются как типичные для органического синтеза.

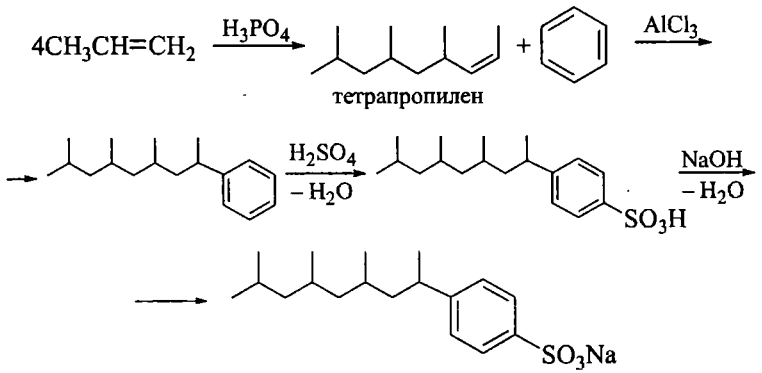
Заслуживают отдельного рассмотрения в этой главе две области крупнотоннажного производства, связанные так или иначе с карбоновыми кислотами.

Поверхностно-активные вещества. Среди конечных продуктов органического синтеза ПАВ занимают второе место после синтетических высокомолекулярных материалов. Области применения и объемы производства ПАВ в мире постоянно растут, поэтому проблемы экологически грамотного их потребления становятся все более актуальными.

Ограниченность природного растительного и животного сырья (при растущем дефиците продовольствия в мире) объясняет необходимость сокращения производства мыл и, напротив, наращивание производства синтетических моющих средств. Действительно, общий объем производства мыл падает, но только за счет сокращения производства хозяйственных мыл. Вместе с тем ассортимент и производство туалетных мыл растет, так как разумной, безопасной

замены натуральным туалетным мылам, то есть натриевым солям жирных кислот, пока не найдено. Для хозяйственных, бытовых, технологических целей в настоящее время в основном используют СМС.

Возрастающие объемы применения СМС и увеличивающееся загрязнение среды обитания содержащими их сточными водами породили экологические проблемы, связанные с этим. В первую очередь это проблема биодеструкции. Жирные неразветвленные карбоновые кислоты мыл легко разрушаются микроорганизмами, в то время как СМС с разветвленными углеводородными остатками, особенно содержащими четвертичный углерод, значительно труднее поддаются биодеградации, в результате нарушается естественная биологическая очистка сточных вод от СМС, идет их накопление в водоемах, почве. По этой причине запрещены к применению во многих странах разветвленные *алкилбензолсульфонаты*, ранее производившиеся алкилированием бензола легкодоступным тетрапропиленом.



Неразветвленные линейные алкан-, алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, особенно последние, значительно легче разрушаются микроорганизмами, чем разветвленные. Необходимые для синтеза алкилсульфатов синтетические жирные спирты получают восстановлением жирных кислот природного происхождения, синтетических жирных кислот (окисление алканов) или оксосинтезом.

Неионогенные ПАВ, обладая хорошими поверхностно-активными свойствами, к сожалению, являются, как правило, трудноразрушаемыми микроорганизмами веществами.

Еще одна серьезная экологическая проблема — повышенное содержание водорастворимых фосфатов в композициях СМС. Сточные воды, содержащие такие СМС, способствуют накоплению в водоемах водорастворимых фосфорных солей, что ведет к чрезмерному росту водорослей и водных растений. Отмирание и последующее гниение растительной массы, уменьшая концентрацию кислорода в воде, является причиной замора рыбы, гибели жизни в водоемах.

Таким образом, решение экологических проблем, связанных с применением СМС, возможно путем оптимизации их состава как за счет использования биодеградируемых ПАВ, так и подбора экологически безопасных других компонентов СМС, в первую очередь мягчителей (комплексообразователей).

Пестициды. Значительное повышение урожайности сельскохозяйственных культур, которого добился человек в XX веке, наряду с применением новых высокопродуктивных сортов и удобрений связано и с широким применением пестицидов (средств борьбы с вредными микроорганизмами, насекомыми, животными, растениями), в первую очередь, гербицидов (средств уничтожения сорняков) и инсектицидов (средств уничтожения вредных насекомых). Высокая культура земледелия неизбежно предполагает сегодня применение пестицидов, в частности, гербицидов. Однако наряду с положительным эффектом применение пестицидов породило серьезные экологические проблемы, которые связаны, во-первых, с их токсичностью, вредными последствиями при попадании в организм человека, во-вторых, со сроками разложения, в третьих, со значительным нарушением биоценозов при систематическом применении стойких высокотоксичных пестицидов.

В зависимости от скорости разложения в почве пестициды делят на шесть групп: с периодом распада *более 18 ме-*

сяцев (хлорорганические препараты, соединения селена), *около 18 месяцев* (триазиновые гербициды), *около 12 месяцев* (производные галогенбензойных кислот, амиды), *до 6 месяцев* (производные арилоксиуксусных кислот, нитрилы, нитрофенолы), *до 3 месяцев* (производные арилкарбаминовых кислот, производные мочевины), *менее 3 месяцев* (фосфорорганические соединения).

Все без исключения пестициды в разной степени токсичны для человека и теплокровных. Токсичность пестицидов зависит не только от абсолютного значения смертельных доз препаратов ($ЛД_{50}$ — наименьшая доза, вызывающая смертность 50% подопытных животных), но и от возможности отдаленных последствий, способности накапливаться в организме и окружающей среде, стойкости к разрушению, механизма и характера отравления и т. д.

По характеру действия пестициды делятся на пестициды *сплошного действия* и *избирательного действия*.

Биологически грамотное применение пестицидов (совершенно неизбежное и необходимое сегодня) предполагает изменение ассортимента в пользу легко разлагаемых (менее 3 месяцев), малотоксичных для человека и животных, избирательного действия, разработку безопасных, эффективных технологий применения и тщательное их соблюдение, повышение общей культуры землепользования, бережное отношение к окружающей среде, среде обитания человека.

Будем помнить уроки войны во Вьетнаме, где последствия пагубного влияния массового применения дефолиантов (средств уничтожения растительности) на население, флору и фауну проявлялись в течение многих лет, иногда самым жестоким образом.

Задачи и упражнения

1. Напишите все структурные, геометрические, оптические, конформационные изомеры карбоновых кислот общей формулы $C_5H_8O_2$.

2. Константы кислотности ($K_a \cdot 10^5$ при 25 °С в воде) бензойной, *о*-оксибензойной, *м*-оксибензойной и *п*-оксибензойной кислот равны

соответственно: 6,27; 105; 8,3; 2,62. Вычислите значения pK_a, объясните влияние заместителей на кислотность.

3. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие соединения: HCl, CH_3COOH, $ClCH_2COOH$, $ClCH_2CH_2COOH$, C_2H_5OH, C_6H_5OH, H_2O.

4. Как в домашних условиях удалить накипь в самоваре, если имеется стандартный набор пищевых добавок?

5. Почему ацетаты свинца (Pb^{2+}), меди (Cu^{2+}), ртути (Hg^{2+}) чрезвычайно ядовиты, а соответствующие оксиды не очень?

6. Предложите механизм реакции этерификации изомасляной кислоты этанолом. Изменится ли механизм реакции, если взять *трет*-бутиловый спирт?

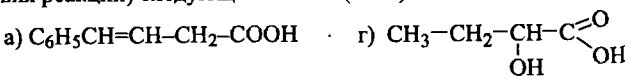
7. Предложите методы получения α- и β-броммасляных кислот. Какие химические свойства характерны для них?

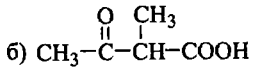
8. Предложите методы получения α- и β-оксипропионовых кислот. Какие химические свойства характерны для них?

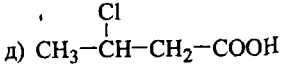
9. Осуществите декарбоксилирование пропионовой кислоты тремя способами.

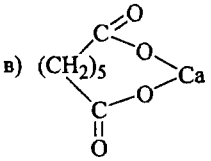
10. Покажите результаты реакции при нагревании до … (уточните условия реакции) следующих кислот (соли):

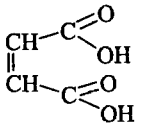
а) $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$

г) 

б) 

д) 

в) 

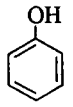
е) 

11. Исходя из ацетилена, синтезируйте следующие кислоты:

а) уксусную;
б) изомасляную;
в) бензойную;
г) α-нитропропионовую;
д) адипиновую.

12. Осуществите превращения:

а) $A \xrightarrow{CH_3MgBr} Б \xrightarrow[эфир]{CO_2} В \xrightarrow[H_2O]{HCl} Г \longrightarrow \ldots \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH$

б)  $\xrightarrow[NaOH]{CO_2} A \xrightarrow[H_2O]{HCl} Б \xrightarrow{конц.\ HNO_3} В \xrightarrow[H^{\oplus}]{C_2H_5OH} Г$

в) $A \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} Б \xrightarrow{NaCN} В \xrightarrow[HCl]{H_2O} Г \xrightarrow{Ca(OH)_2} Д \xrightarrow{250\ ^\circ C} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

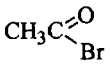
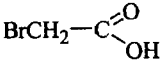
г) $\xrightarrow[H_3PO_4]{CH_3CH_2CH_2OH} A \xrightarrow{Br_2} Б \xrightarrow{H_2O} В \xrightarrow[HCl]{KMnO_4} Г \xrightarrow{PCl_5} Д$

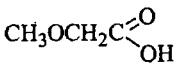
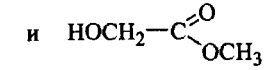
13. Как разделить, используя химические методы, смесь карбоновой кислоты, ее сложного эфира и фенола, в каких условиях это необходимо делать, почему?

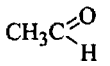
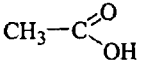
14. Какие качественные реакции можно использовать для идентификации каждой пары веществ?

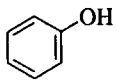
а) $HCOOH$ и CH_3COOH

б) $CH_2=CHCOOH$ и CH_3CH_2COOH

в)  и 

г)  и 

д)  и 

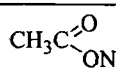
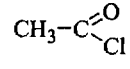
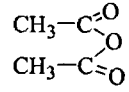
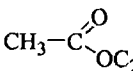
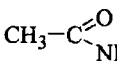
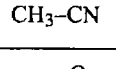
е)  и CH_3COOH

XXI. Производные карбоновых кислот

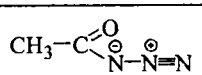
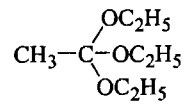
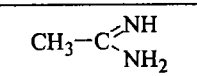
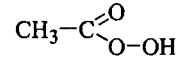
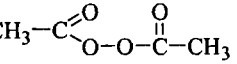
Многочисленная и разнообразная группа органических соединений классифицируется как производные карбоновых кислот. Такое название они получили из-за одного общего свойства — *способности превращаться при гидролизе в карбоновую кислоту*. Основные типы производных карбоновых кислот представлены в таблице 21-1.

Таблица 21-1

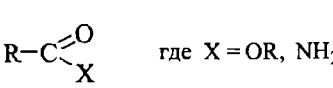
Производные карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот	Пример	
	Формула	Название
1	2	3
Соли		Ацетат натрия, уксуснокислый натрий
Галогенангидриды		Хлористый ацетил, ацетилхлорид, хлорангидрид уксусной кислоты
Ангидриды		Уксусный ангидрид, ангидрид уксусной кислоты
Сложные эфиры		Этилацетат, этилэтаноат, этиловый эфир уксусной кислоты
Амиды		Ацетамид, амид уксусной кислоты
Нитрилы	CH_3-CN	Ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты
Гидразиды		Гидразид уксусной кислоты, ацетилгидразид

Окончание таблицы 21-1

1	2	3
Азиды		Азид уксусной кислоты, ацетилазид
Ортоэфиры		Этилортоэфир уксусной кислоты
Амидины		Ацетамидин, амидин уксусной кислоты
Гидроперекиси кислот, надкислоты		Надуксусная кислота
Перекиси кислот		Перекись ацетила, ацетилпероксид
Кетены	$CH_2=C=O$	Кетен

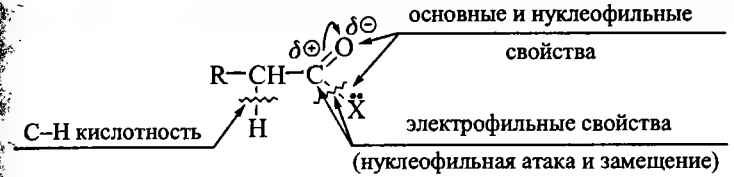
Среди производных карбоновых кислот наиболее распространенными и важными являются сложные эфиры, амиды, нитрилы, ангидриды и галогенангидриды (формально соли также относятся к производным карбоновых кислот). За исключением нитрилов, кетенов, ортоэфиров, они могут быть представлены общей формулой:



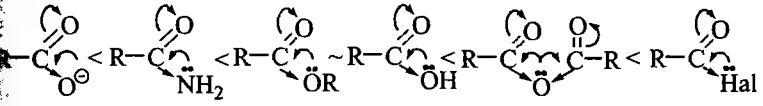
где X = OR, NH_2, , Hal и др.

21.1. Химические свойства производных карбоновых кислот

Строение сложных эфиров, амидов, ангидридов и галогенангидридов характеризуется наличием карбонильной группы, которая и определяет их химические свойства, в известной степени сходные со свойствами альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

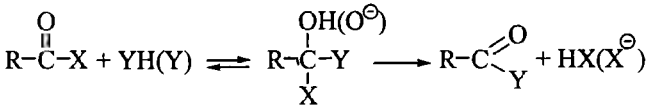


Суммарное мезомерное и индуктивное влияние заместителя X определяет величину $\delta\oplus$ на карбонильном углероде, и чем она выше, тем легче нуклеофильная атака по $>C=O$ группе и выше подвижность α-атома водорода, легче идут реакции по связи C_α–H. Производные карбоновых кислот по величине $\delta\oplus$ на карбонильном углероде устанавливаются в ряд:



21.1.1. Реакции по карбонильной группе

Реакции производных карбоновых кислот по карбонильной группе имеют ту же первоначальную стадию образования промежуточного продукта присоединения (интермедиата), что и в случае альдегидов и кетонов (глава XIX), карбоновых кислот (глава XX).



где: X = OH, Hal, OR, NH_2 и т. д.
YH(Y) = H_2O, ROH, RNH_2, $RNHNH_2$, NH_2OH, $^{\ominus}OH$, $^{\ominus}OR$, $H^{\ominus}$ и т. д.

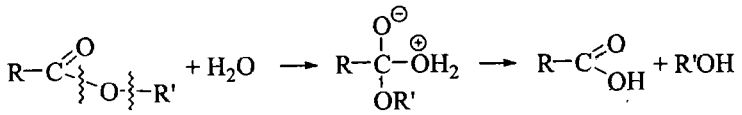
Скорость образования и равновесная концентрация интермедиата тем выше, чем больше величина $\delta\oplus$ на карбонильном углероде. Дальнейшая судьба интермедиата зависит от природы уходящей группы X: чем она лучше удаля-

ется, тем легче идет ее отщепление от интермедиата и, при прочих равных условиях, замещение на нуклеофильный реагент Y.

Механизм и особенности реакций по карбонильной группе производных карбоновых кислот подробно изучены. В качестве примера рассмотрим гидролиз сложных эфиров.

21.1.1.1. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот

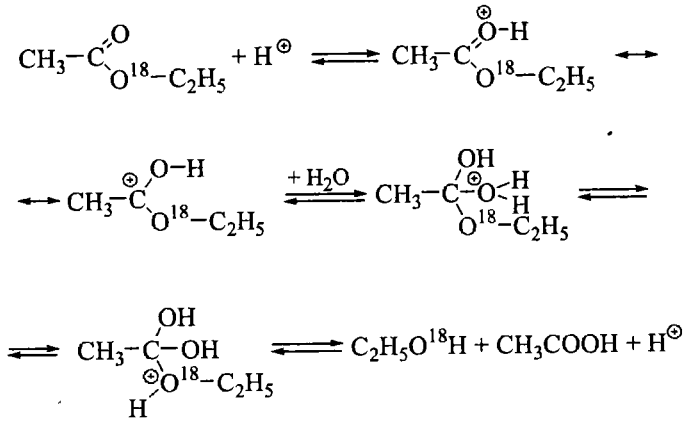
Реакция гидролиза является самой характерной для *всех производных карбоновых кислот*. Гидролиз сложных эфиров катализируется кислотами и основаниями.



Вопрос о месте разрыва связи в сложном эфире — Ac–O или Alk–O — исследовали с помощью меченых O^{18} соединений и H_2O^{18} Д. Н. Курсанов, М. Бендер, М. Поляни [2, 10, 84].

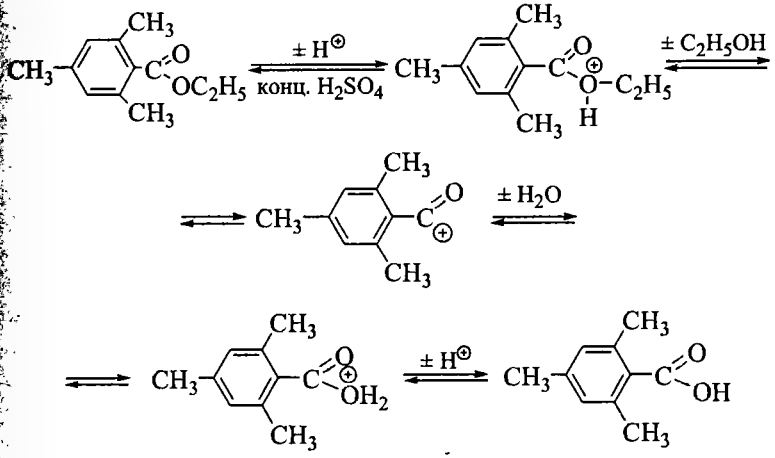
Возможны следующие варианты механизмов гидролиза сложных эфиров.

Механизм AAc2 («A» означает кислотный, от *acid* — кислота, «Ac» — разрыв связи Ac–O, «2» — бимолекулярный) является наиболее распространенным.



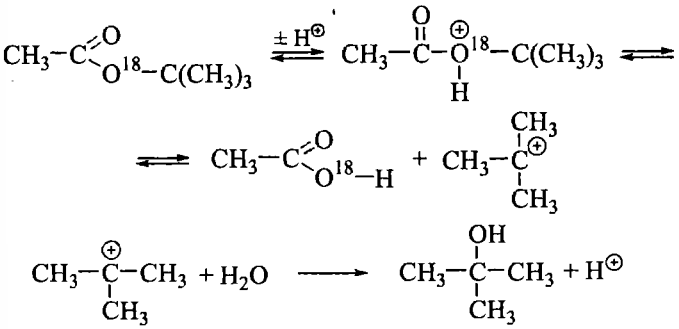
Доказательством разрыва связи Ac–O служит наличие меченого кислорода в спирте. Этот механизм реализуется при гидролизе разбавленной кислотой.

Механизм AAc1 («1» — мономолекулярный) реализуется в концентрированной серной кислоте. Самой медленной стадией в данном случае является образование ацилий катиона.



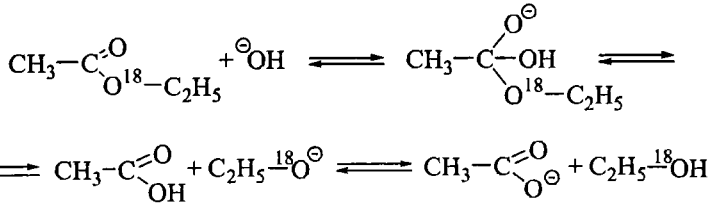
Реакции по *AAc*1 механизму благоприятствуют электронодонорные заместители, стабилизирующие ацилий катион.

Механизм AAlk1 («Alk» — разрыв связи Alk–O) реализуется в случае третичного алкила в группе –OAlk сложного эфира, так как в этом случае образуется устойчивый карбокатион, а меченый атом кислорода остается в кислоте:



Основнокатализируемый гидролиз сложных эфиров реализуется преимущественно по механизму *BAc*2.

Механизм BAc2 («B» — основный катализ, от *base* — основание). Самой медленной стадией является бимолекулярная реакция образования продукта присоединения.



Доказательством разрыва связи Ac–O является образование спирта с меченым кислородом.

Таблица 21-2

Гидролиз производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот, подвергающиеся гидролизу	Тип катализа	Механизм гидролиза	Лимитирующая стадия
Сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды, нитрилы	Кислотный	*AAc*2	Образование продукта присоединения
Сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды	Кислотный	*AAc*1	Образование ацилий катиона
Сложные эфиры	Кислотный	*AAlk*1	Образование карбокатиона
Сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды, нитрилы	Основный	*BAc*2	Образование продукта присоединения
Сложные эфиры	Основный	*BAlk*1	Образование карбоксилат-аниона и карбокатиона
Сложные эфиры	Основный	*BAlk*2	S_N2 замещение карбоксилат-аниона

Реакции *BAlk*1 и *BAlk*2 типов реализуются редко.

Гидролиз других производных карбоновых кислот идет по аналогичным механизмам (табл. 21-2).

21.1.1.2. Другие реакции сложных эфиров, протекающие по карбонильной группе

Наряду с гидролизом важное практическое значение имеют такие реакции сложных эфиров, протекающие по карбонильной группе, как переэтерификация и образование амидов.

Переэтерификация. Реакцию этого типа можно представить следующим образом:

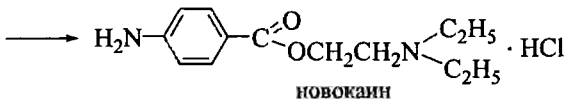
Переэтерификация *обратима* и катализируется кислотами и основаниями (механизмы *BAc*2 и *AAc*2). Направление реакции, согласно принципу Ле Шателье, зависит от соотношения концентраций участвующих в реакции спиртов и смещается, естественно, в сторону эфира того спирта, которого больше. Поскольку летучесть низших спиртов выше, чем у воды, постоянной отгонкой летучего спирта можно добиться практически полного образования сложного эфира более тяжелого спирта, в то время как при прямой этерификации выход сложного эфира обычно не превышает 70–80%.

Реакция переэтерификации часто применяется в промышленности, она особенно оправдана, когда используется дорогой спирт. Вот два примера. Синтез высокоэффективного стабилизатора полиолефинов *фенозана*-23 (*ирганокс* 1010), который осуществляют переэтерификацией метилового эфира β-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты (*фенозан*-1) пентаэритритом в присутствии бутилата натрия, рассматривался в главе XVII.

Новокаин, известное анестезирующее (обезболивающее) средство, получают переэтерификацией этилового эфира *п*-аминобензойной кислоты диэтиламиноэтанолом в кислой среде:

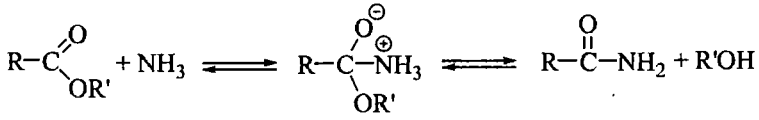
этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты

β-диэтиламиноэтанол

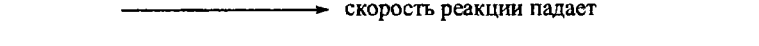


новокаин

Образование амидов из сложных эфиров в условиях некаталитической реакции идет по *BAc*2 механизму:

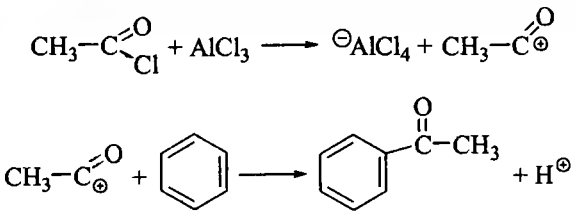


При получении амидов данным способом необходима низкая температура, при которой амид кристаллизуется, что, понятно, препятствует обратной реакции. Влияние заместителей на эту реакцию и реакцию переэтерификации ожидаемо: электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию, а электронодонорные — тормозят. Так, влияние заместителей на взаимодействие этиловых эфиров замещенных бензойных кислот с аммиаком следующее:

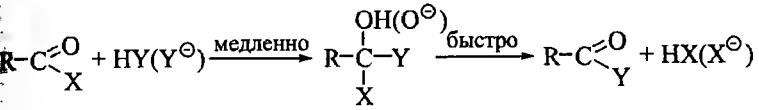


21.1.1.3. Реакции ангидридов и галогенангидридов

Ангидриды и галогенангидриды вступают в реакции по карбонильной группе легче, чем другие производные карбоновых кислот. В сильнокислой среде (конц. H_2SO_4, кислоты Льюиса) возможна реакция *AAc*1 типа, с промежуточным образованием ацилий катиона и его взаимодействием со слабыми нуклеофилами, например, с алкенами (реакция Дарзана) и аренами.



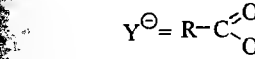
Однако чаще реакции ацилирования (введение ацильной группы вместо водорода) соединений, имеющих атом водорода при атоме азота, кислорода, серы (амины, спирты, фенолы, карбоновые кислоты, меркаптаны), осуществляются ангидридами и галогенангидридами в условиях основного катализа или без катализатора (*BAc*2).



где: X = Hal, ,

HY = H_2O (гидролиз),

HY = ROH (образование сложного эфира),

 (образование ангидрида при X = Hal),

HY = RSH (образование тиоэфиров),

HY = RNH_2 (образование амидов),

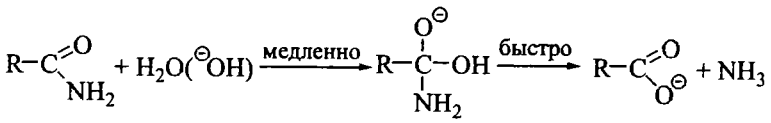
HY = $RNHNH_2$, NH_2OH, NaN_3, NaCN и т. д.

Для связывания уходящей группы (соединения) и ускорения реакции при ацилировании обычно добавляют пиридин, третичные амины, щелочь (в водных растворах).

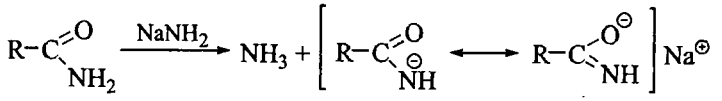
21.1.1.4. Реакции амидов

Среди производных карбоновых кислот наиболее трудно реагируют по карбонильной группе амиды. **Гидролиз** амидов по *AAc*2 и *BAc*2 механизмам возможен с участием кислотных и основных катализаторов, причем основный

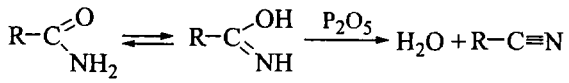
катализ эффективнее кислотного. Поэтому на практике амиды подвергают гидролизу водными щелочами.



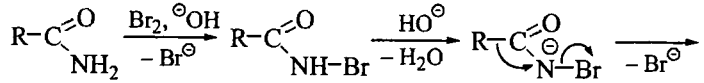
Амиды проявляют слабые кислотно-основные свойства, обусловленные присутствием группы $-NH_2$, и специфические свойства амидов проявляются именно в реакциях с участием связи N–H, например, **образование солей**:

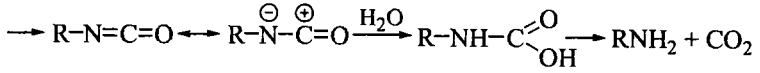


дегидратация амидов фосфорным ангидридом:

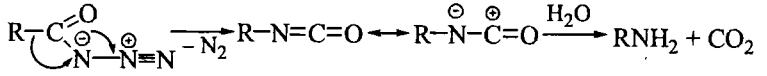


Перегруппировка Гофмана при действии на амиды гипогалогенидов или брома и щелочи идет через стадию образования изоцианата с укорочением на один углерод углеродной цепи и образованием первичного амина:



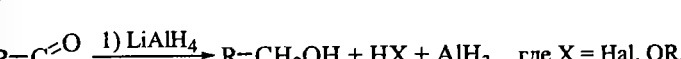


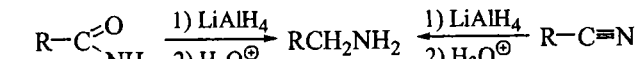
Аналогичен механизм **перегруппировки Курциуса** азидов, которая идет в инертном растворителе даже при комнатной температуре.



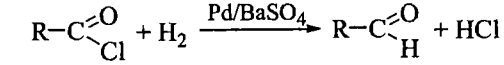
21.1.1.5. Восстановление производных карбоновых кислот

Сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды, нитрилы легко восстанавливаются гидридами ($LiAlH_4$, AlH_3) или каталитически (H_2/Pt, Ni, Pd) до спиртов и аминов (амиды и нитрилы), причем легче, чем карбоновые кислоты.





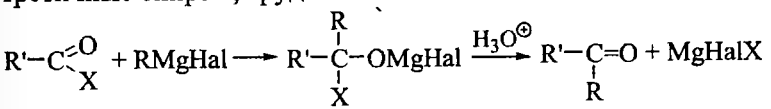
Часто для восстановления карбоновые кислоты предварительно превращают в галогенангидриды, которые далее легко восстанавливаются или до спиртов ($NaBH_4$, $LiAlH_4$), или до альдегидов по Розенмунду (каталитическое восстановление над дезактивированным палладием, Pd на $BaSO_4$).

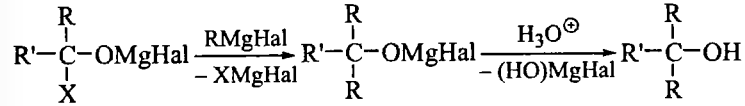


Восстановление пройзводных карбоновых кислот широко используется в органических синтезах.

21.1.1.6. Реакции с металлорганическими соединениями

Важное препаративное значение имеют реакции магний-, литийорганических соединений с производными карбоновых кислот, в результате которых получают обычно третичные спирты, труднее кетоны:





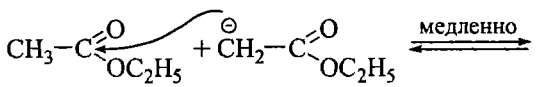
где X = Hal, OR, OCR

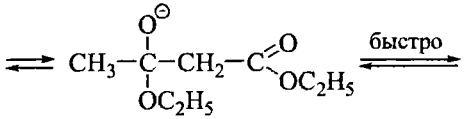
Остановить реакцию на стадии образования кетона обычно не удается, так как продукт присоединения магнийорганического соединения далее легко реагирует, давая в конце концов третичный спирт. Кетоны можно получить, если использовать менее реакционноспособные металлорганические соединения, например, кадмийорганические, или обратное добавление металлорганического соединения к избытку ангидрида или галогенангидрида карбоновой кислоты.

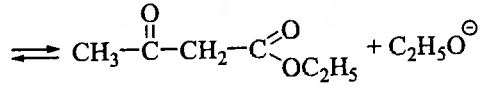
21.1.2. Реакции производных карбоновых кислот, протекающие по C_α–H связи

Реакции производных карбоновых кислот по связи C_α–H осложняются конкурентной реакцией по карбонильной группе. Чем лучше уходящая группа, тем менее вероятна реакция, протекающая через отщепление протона от α-углерода. Наиболее вероятны реакции по связи C_α–H для сложных эфиров, так как ангидриды и галогенангидриды, несмотря на более высокую кислотность C_α–H связи, имеют хорошие уходящие группы — $Hal^\ominus$, $RCOO^\ominus$, а у амидов, нитрилов кислотность C_α–H связи меньше, чем у сложных эфиров.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена осуществляется при действии на сложные эфиры этилата натрия:

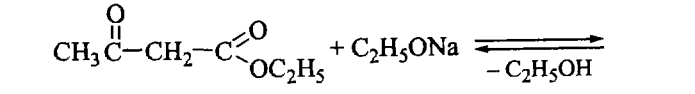


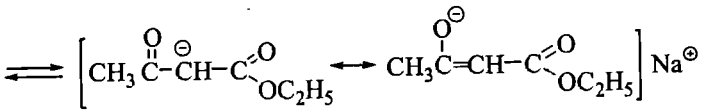




ацетоуксусный эфир

Механизм реакции напоминает механизм альдольной конденсации и аналогичен механизму рассмотренных выше других реакций по карбонильной группе производных карбоновых кислот. Термодинамически конденсация Кляйзена невыгодна (ΔH = +25 кДж/моль). Чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо постоянно отгонять образующийся спирт и применять избыток этилата натрия, который дает с образующимся β-кетоэфиром енолят натрия:

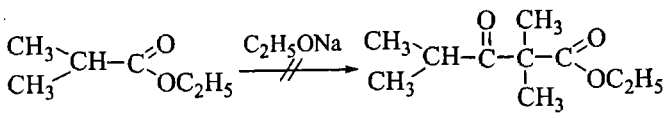




енолят-анион

Выделение продукта реакции осуществляют обработкой реакционной смеси разбавленной кислотой на *холоде* — чтобы предотвратить обратную реакцию разложения β-кетоэфира.

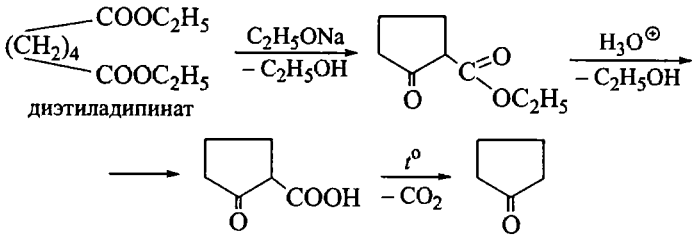
Если в исходном сложном эфире имеется только *один α-атом водорода*, то образование енолят-аниона невозможно, реакция Кляйзена не приводит к существенному выходу продукта, так как равновесие на первой стадии смещено влево.



этилизобутират — этилизобутироизобутират

Важным вариантом конденсации Кляйзена является внутримолекулярная сложноэфирная **конденсация Дикма-**

на, в результате которой образуются циклические кетоны (лучше всего — пяти- и шестичленные):

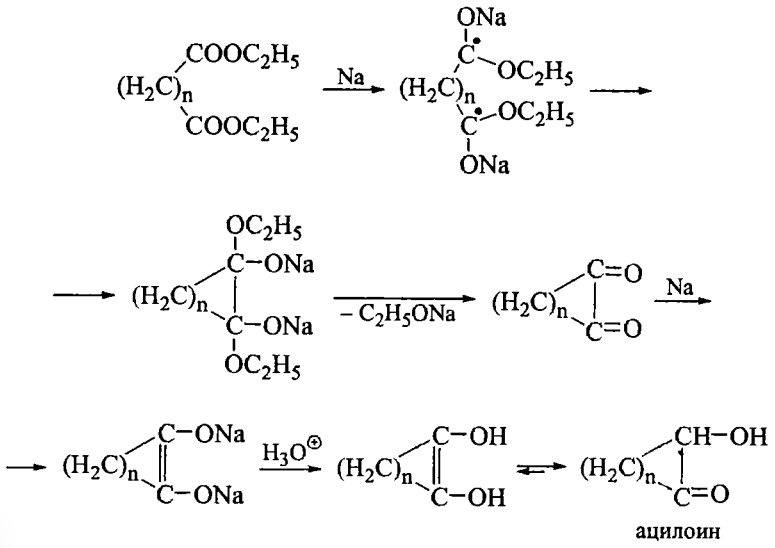


диэтиладипинат

циклопентанон

Помимо реакции Дикмана, способом формирования цикла является **ацилоиновая конденсация** (М. Штоль, В. Прелог) сложных эфиров, которую осуществляют действием на диэфиры дикарбоновых кислот металлическим натрием. В результате образуются циклические α-оксикетоны, имеющие в цикле на один атом углерода больше, чем в случае конденсации Дикмана.

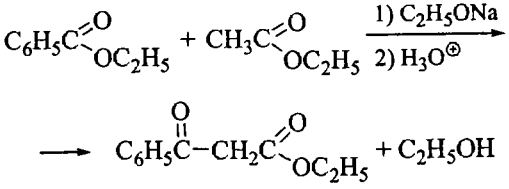
По мнению Харраша, реакция протекает через промежуточное образование анион-радикалов и их димеризацию:



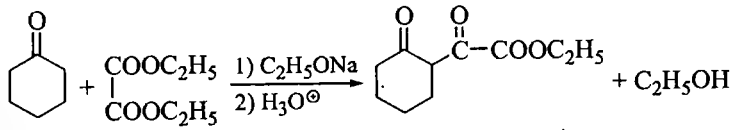
ацилоин

Отличительной особенностью ацилоиновой конденсации является исключительно высокий выход. Например, выход макроциклического кетона C_{21} по этому методу достигает 96%, а трудносинтезируемых кетонов C_9–C_{11} — около 40%, в то время как по методу Ружички — перегонкой ториевых солей двухосновных кислот — последние получают с выходом не более 0,5%.

Возможна перекрестная сложноэфирная конденсация с участием двух разных сложных эфиров, один из которых обычно не имеет α-атома водорода, чтобы реализовался только один вариант конденсации, а также другие варианты, например, сложный эфир и кетон.



этилбензоилацетат (55%)



этилоксалат

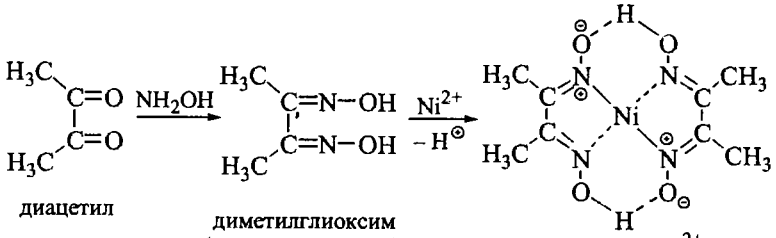
2-(этилоксалил)-циклогексанон

21.2. Дикарбонильные соединения

Дикарбонильные соединения с разными сочетаниями альдегидной, кетонной, карбоксильной, сложноэфирной групп представляют особый интерес, так как высокая реакционная способность позволяет осуществлять на их основе самые разнообразные синтезы.

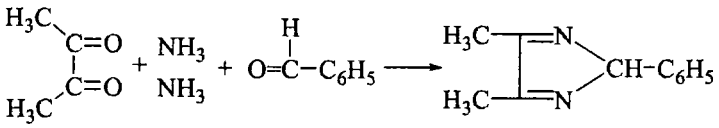
1,2-Дикарбонильные соединения обладают повышенной реакционной способностью карбонильных групп, по которым легко идут реакции с обычными для альдегидов и кетонов реагентами. Практический интерес имеет, например,

диоксим диацетила, реактив Чугаева, используемый для определения иона Ni^{2+}.

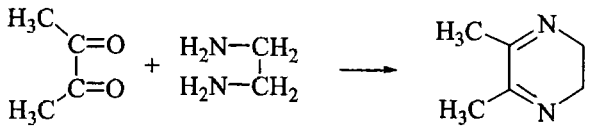


диацетил — диметилглиоксим (диацетилдиоксим), реактив Чугаева — комплекс Ni^{2+} с диметилглиоксимом (рентгеноструктурный анализ)

Возможности синтеза гетероциклов на основе 1,2-дикарбонильных соединений проиллюстрируем следующими примерами:



4,5-диметил-2-фенилимидазол

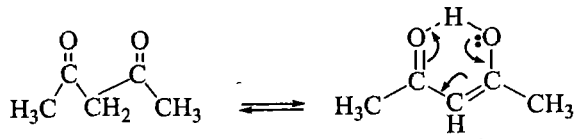


2,3-диметил-5,6-дигидропиразин

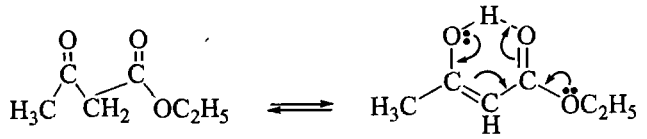
1,3-Дикарбонильные соединения характеризуются повышенной подвижностью атома водорода C_α–H связи, находящейся между двумя карбонилами, смещением кето-енольного равновесия — в отличие от обычных альдегидов и кетонов — в сторону енольной формы (см. табл. 19-6), образующей шестичленный цикл за счет внутримолекулярной водородной связи и сопряжения.

Способность образования шестичленного цикла именно таким образом является решающей при енолизации 1,3-дикарбонильных соединений. Если последние не имеют

C_α–H связи между карбонильными группами, то содержание енольной формы, образующейся за счет иной C_α–H связи, соответствует обычным альдегидам и кетонам.



кето-форма ацетилацетона (20%) — енольная форма ацетилацетона (80%)



кето-форма ацетоуксусного эфира (92,5%) — енольная форма ацетоуксусного эфира (7,5%)

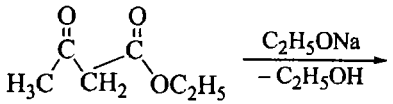
Л. Кнорру в 1911 году удалось выделить при низких температурах в индивидуальном виде кето-форму ацетоуксусного эфира с температурой плавления –39 °C и его енольную форму, которая моментально растворяется в щелочах, присоединяет теоретическое количество брома, дает интенсивную малиновую окраску с хлорным железом. При обычных условиях оба таутомера превращаются в равновесную смесь. Так явление таутомерии — равновесного существования структурных изомеров в условиях подвижного равновесия — получило экспериментальное подтверждение.

Химические свойства 1,3-дикарбонильных соединений характеризуются в первую очередь легким взаимодействием по α-метиленовой группе. Повышенная подвижность атома водорода C_α–H связи (см. табл. 19-7) способствует легкому образованию енолят-аниона (даже под действием слабых оснований типа пиридина, третичных аминов), который далее легко вступает в реакции нуклеофильного замещения с алкилгалогенидами, ацилгалогенидами.

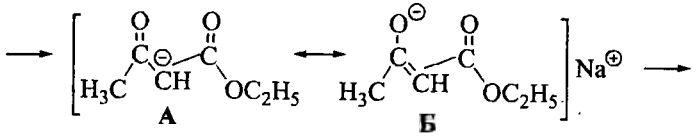
Возможность введения алкильных, ацильных групп по C_α-атому широко используется в органических синтезах

с применением ацетоуксусного и малонового эфиров (см. главу XXII).

Алкилирование 1,3-дикарбонильных соединений через промежуточное образование натрацетоуксусного эфира, получаемого действием этилата натрия или металлического натрия, приводит к образованию С- и О-алкилпроизводных:

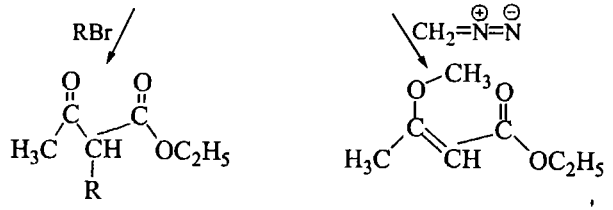


ацетоуксусный эфир



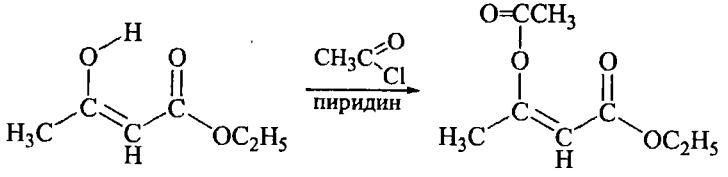
А Б

енолят-анион ацетоуксусного эфира



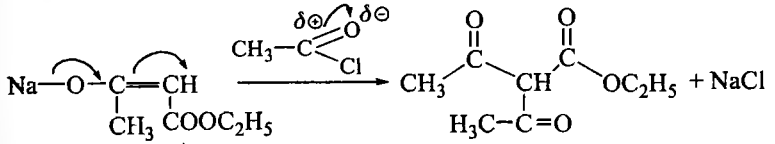
Если первичные и вторичные алкилгалогениды обычно образуют С-алкилпроизводные, то диазометан — О-метилпроизводные.

Ацилирование 1,3-дикарбонильных соединений также возможно с образованием О- и С-ацилпроизводных. Ацетоуксусный эфир в присутствии *пиридина* с хлористым ацетилом образует неустойчивое О-ацетилпроизводное енольной формы:



О-ацетилацетоуксусный эфир

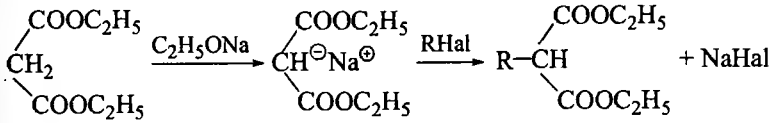
а натрацетоуксусный эфир (вклад структуры Б — наибольший) — С-ацетилпроизводное кето-формы:



натрацетоуксусный эфир С-ацетилацетоуксусный эфир

Перенос реакционного центра А. Н. Несмеянов объясняет 1,4-присоединением реагента к σ–π сопряженной системе (Na–O–C=C) натрацетоуксусного эфира.

Малоновый эфир алкилируется так же легко, как и ацетоуксусный эфир.



малоновый эфир натрмалоновый эфир

Реакции алкилирования и ацилирования ацетоуксусного и малонового эфиров широко используются в органических синтезах (см. главу XXII).

1,4-Дикарбонильные соединения. Значительная удаленность друг от друга сводит практически к минимуму взаимное влияние карбонильных групп в 1,4-дикарбонильных соединениях, и они ведут себя как обычные карбонильные соединения. Важное значение 1,4-дикарбонильные соединения имеют для синтеза гетероциклов.

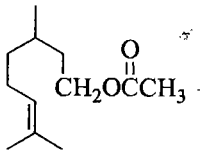
21.3. Практическое значение производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот находят широкое практическое применение в самых разнообразных областях как в качестве целевых продуктов органического синтеза,

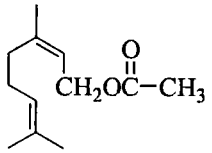
так и в качестве полупродуктов для дальнейших превращений. Это обусловлено разнообразием физических и химических свойств производных карбоновых кислот. Рассмотрим наиболее важные области их практического применения.

Растворители. В качестве растворителей находят широкое применение наименее реакционноспособные производные карбоновых кислот — сложные эфиры, амиды, нитрилы. Промышленное и препаративное значение как растворители имеют *этилацетат, диметилформамид* и *ацетонитрил*. Потребность в этилацетате особенно возрастет с переходом целлюлозно-бумажной промышленности на этилацетат-уксуснокислотную технологию выделения целлюлозы для получения бумаги. Диметилформамид является превосходным апротонным растворителем как для полярных (даже соли), так и неполярных веществ и в настоящее время широко применяется в промышленности (растворитель для полиамидов, полиимидов, полиакрилонитрила, полиуретанов и др., используется для формирования волокон и пленок, приготовления клея и т. д.) и лабораторной практике.

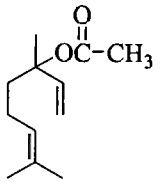
Душистые вещества. Сложные эфиры низших карбоновых кислот (C_1–C_5) и низших спиртов (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_4H_9OH, *изо*-C_5H_9OH) обладают фруктовым запахом и применяются для отдушки мыла, в кондитерских изделиях (карамели и др.). Ацетаты, бутираты цитронеллола, гераниола, линалоола обладают приятным цветочным запахом, входят, например, в состав лавандового масла и применяются для изготовления мыл и одеколонов.



цитронеллилацетат

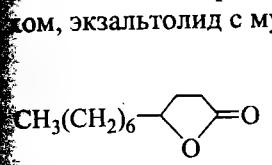


гераниилацетат

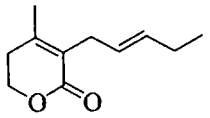


линалиилацетат

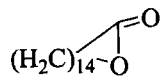
Интересны в качестве душистых веществ циклические сложные эфиры — γ- и δ-лактоны, например, ундека-γ-лактон с запахом персиков, жасмонлактон с жасминовым запахом, экзальтолид с мускусным запахом и др.



ундека-γ-лактон

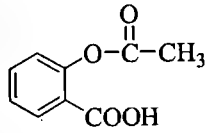


жасмонлактон

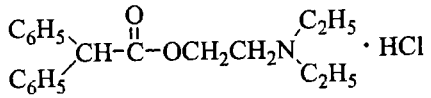


экзальтолид (пентадекалактон)

Лекарственные вещества. Фармакологическая активность сложных эфиров и амидов широка и разнообразна. *Аспирин* (ацетилсалициловая кислота), одно из первых синтетических лекарственных средств, известное с 1899 года, обладает жаропонижающим и противовоспалительным действием и успешно применяется до сих пор.

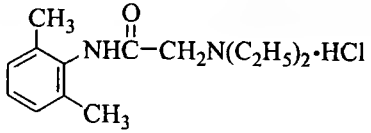


ацетилсалициловая кислота (аспирин)

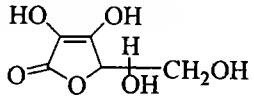


хлоргидрат диэтиламиноэтиловый эфир дифенилуксусной кислоты (спазмолитин)

Сложные эфиры дифенилуксусной кислоты, например, диэтиламиноэтиловый эфир (*спазмолитин*), известны как спазмолитики — средства, снимающие спазмы гладкой мускулатуры внутренних органов и кровеносных сосудов. *Анестезин* — этиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты, *новокаин* — диэтиламиноэтиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты (см. выше), парализуя нервные окончания, вызывают местную анестезию, обезболивание. Еще более сильным, обладающим более быстрым и продолжительным действием, чем новокаин, является *ксикаин* — (2,6-диметилфенил)амид диэтиламиноуксусной кислоты.

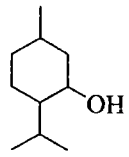


хлоргидрат (2,6-диметилфенил)-амида диэтиламиноуксусной кислоты (ксикаин, лидокаин)

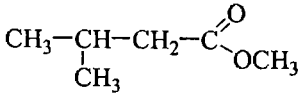


аскорбиновая кислота (витамин С)

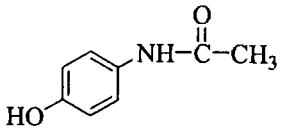
Аскорбиновая кислота, или *витамин С*, — противоцинготное, общеукрепляющее, профилактическое, регулирующее биосинтез стероидов средство — является γ-лактоном 2,3-дегидрогулоновой кислоты. Известное успокаивающее, сосудорасширяющее и противорвотное средство *валидол*, применяемое при стенокардии, неврозах, истерии, морской болезни, рвоте беременных, является 25–30%-ным раствором ментола в метилизовалерате.



ментол



метилизовалерат

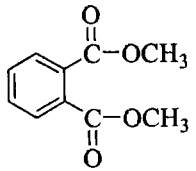


п-ацетиламинофенол (парацетамол)

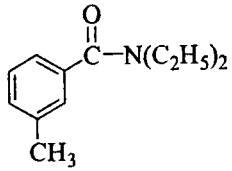
Примером использования амидов в качестве лекарственных веществ служит *парацетамол* (*п*-ацетиламинофенол), который наряду с аспирином очень широко применяется как обезболивающее, жаропонижающее и противовоспалительное средство.

Пестициды. Примеры применения сложных эфиров и солей карбоновых кислот в качестве гербицидов приведены в предыдущей главе. Крайне актуальная проблема защиты сельскохозяйственных животных и человека от гнуса, комаров, клещей, особенно актуальная в северных районах и Сибири, решается применением репеллентов, которые, как установлено, должны содержать сложноэфирные или амидные группы.

Среди таких известных и широко используемых репеллентов — диметилфталат и ДЭТА. Синтез последнего приведен в разделе 15.4.2.

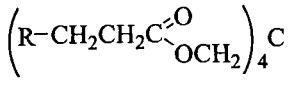


диметилфталат

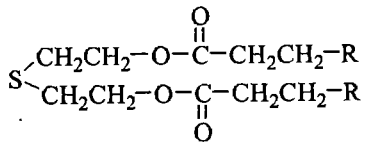


диэтиламид *м*-толуиловой кислоты (ДЭТА)

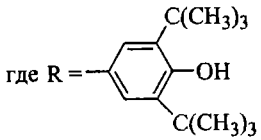
Химикаты для полимерных материалов. Производные карбоновых кислот нашли широкое применение в качестве добавок, удлиняющих срок эксплуатации и улучшающих свойства изделий из полимерных материалов. *Стабилизаторами* являются, например, пентаэритритовый эфир β-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты (ирганокс-1010, или фенозан-23), бис[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)этоксикарбонилэтил]сульфид (фенозан-30):



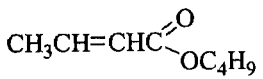
ирганокс-1010 (фенозан-23)



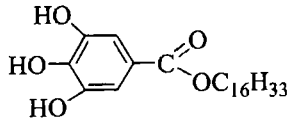
фенозан-30



светостабилизаторами — бутилкротонат (UV-absorber Bayer 314), гексадециловый эфир галловой кислоты (Nipagallin CE):

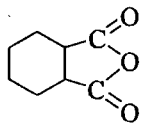


UV-absorber Bayer 314

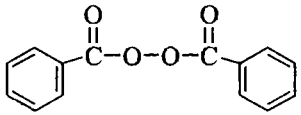


Nipagallin CE

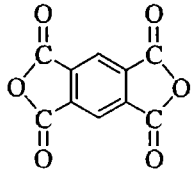
отвердителями и *активаторами отверждения* — ангидрид гексагидрофталевой кислоты (HHPA), бензоилпероксид (BP-20), диангидрид пиромеллитовой кислоты (PMDA):



HHPA

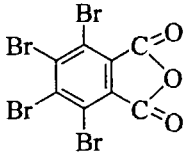


BP-20

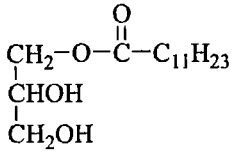


PMDA

антипиреном — тетрабромфталевый ангидрид (Bromphthal, Adine ATBP); *антистатиком* — монолаурат глицерина (Grindtek PK 60):

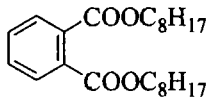


Bromphthal (Adine ATBP)

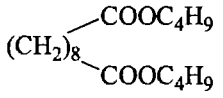


Grindtek PK 60

пластификаторами — дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилсебацинат и др.



диоктилфталат

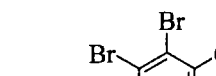
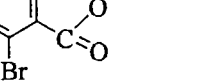
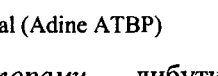
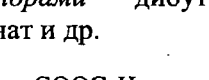


дибутилсебацинат

21.3.1. Высокомолекулярные соединения на основе производных карбоновых кислот

Самой важной и крупнотоннажной областью использования производных карбоновых кислот, несомненно, является основанная на применении высокомолекулярных соединений (ВМС) промышленность синтетических, искусственных волокон и пластических масс.

Полимеризационные ВМС производных карбоновых кислот

Мономер	Способы получения в промышленности	Полимер	Области применения
 винилацетат		поливинилацетат	Клеи, пленкообразователи в производстве эмульсионных красок, лаков, сырье для получения поливинилового спирта
 акрилонитрил		полиакрилонитрил	Волокна (нитрон, орлон и др.), клеи, пластмассы, сополимеры с бутадиеном, стиролом (АБС пластики) и др.
 акриламид		полиакриламид	Флотореагент, структурообразователь почв, реагент для аппретирования тканей и пропитки бумаги
 метилметакрилат		полиметилметакрилат	Органическое стекло, протезы, линзы, призмы, лаки, клеи, конструкционные материалы

Полимеризационные ВМС, являющиеся производными карбоновых кислот, представлены в таблице 21-3. Способы получения этих ВМС приведены в разделе 10.5.

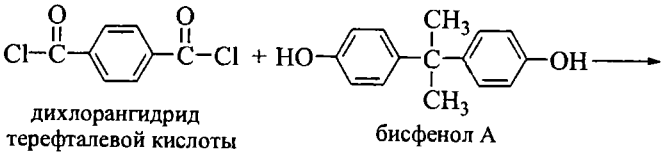
Поликонденсационные ВМС типа полиэфиров, полиамидов, глифталевые смолы относятся к числу самых крупнотоннажных в полимерной промышленности.

Сложные полиэфиры — это эфиры дикарбоновых кислот (обычно фталевые, янтарная, малеиновая) с гликолями, многоосновными спиртами, бисфенолами (обычно бисфенол А).

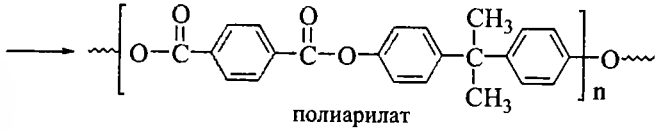
Полиэтилентерефталаты — сложные полиэфиры этиленгликоля и терефталевой кислоты (см. предыдущую главу); имеют существенный недостаток — низкую рабочую температуру (ниже 70 °С).

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты и бисфенола А (глава XVII), имеют рабочую температуру уже до 120–140 °С, применяются в качестве конструкционных материалов в химической промышленности и машиностроении, диэлектриков в радиоэлектронике. Этот полимер, впервые полученный в 1953 году (лексан, мерлон, дифлон, макролон, кевлар), отличается удивительной ударопрочностью (почти не уступает стали). Из поликарбоната изготавливают небьющиеся стекла для окон и шлемов космонавтов, пуленепробиваемые жилеты.

Полиарилаты — сложные полиэфиры терефталевой кислоты и бисфенола А — получают межфазной поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолом А:



дихлорангидрид терефталевой кислоты — бисфенол А

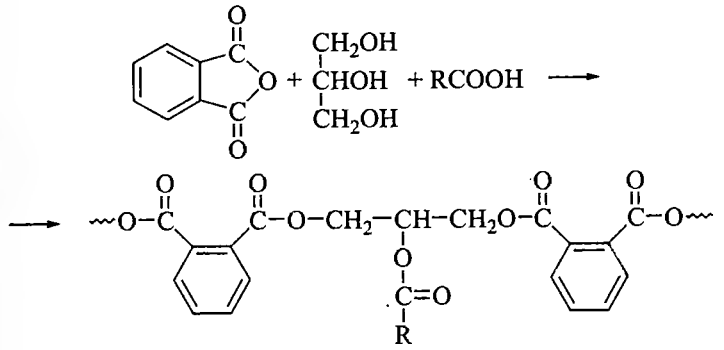


полиарилат

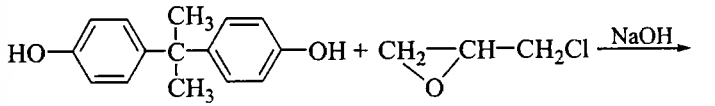
Полиарилаты имеют деформационную теплостойкость до 150–170 °С, обладают хорошей механической прочностью, применяются как конструкционный материал и электроизоляционные пленки.

Алкидные смолы получают поликонденсацией фталевого ангидрида с глицерином, пентаэритритом и высшими ненасыщенными кислотами (из растительных масел). Их применяют в качестве пленкообразующих компонент лаков и красок, поскольку они образуют поперечные связи между линейными молекулами путем образования диэфира за счет свободных –ОН групп (глифталевые смолы), окислительной сшивки по непредельному кислотному фрагменту R.

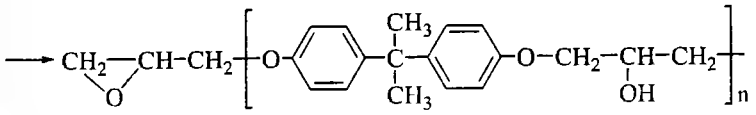
Качество алкидных смол зависит от их способности образовывать поперечные связи, чем их больше, тем лучше.



Эпоксидные смолы, получаемые из бисфенола А и эпихлоргидрина, отверждают взаимодействием с ангидридами дикарбоновых кислот, диаминами, диолами по гидроксильным группам и эпоксициклам полимера.

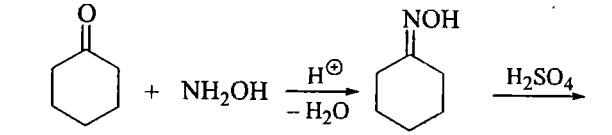


бисфенол А — эпихлоргидрин

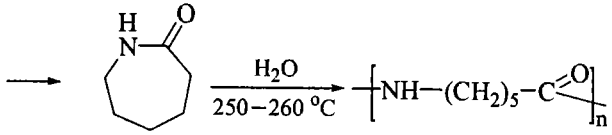


Полиамиды получают или поликонденсацией дикарбоновых кислот с диаминами, или полимеризацией лактамов (циклических амидов).

Алифатические полиамиды были открыты В. Карозерсом в 1930 г., а промышленное их производство начато в 1939 г. в США. Наиболее известные алифатические полиамиды — полигексаметиленадипинамид (найлон, полиамид-6,6, анид и др.) (глава XX) и поликапроамид (полиамид-6, капрон, перлон и др.), получаемый полимеризацией капролактама. Последний образуется в результате перегруппировки Бекмана оксима циклогексанона, который получают из циклогексанола (исходным сырьем в этой технологии является фенол, восстанавливаемый до циклогексанола).



циклогексанон — оксим циклогексанона

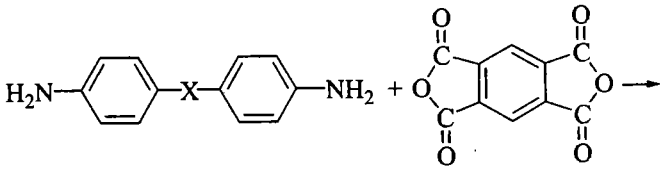


ε-капролактам — поли-ε-капроамид

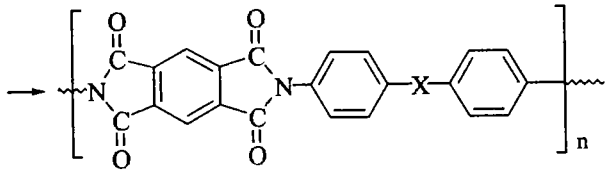
Капрон и найлон в основном применяют в виде синтетических волокон, используемых в производстве тканей, трикотажных изделий, а также как конструкционный материал для изготовления пленок, шестеренок, втулок и т. д. Существенным недостатком алифатических полиамидов является их низкая теплостойкость, вследствие чего температура их эксплуатации не превышает 100 °С.

Ароматические полиамиды и *полиимиды*, напротив, относятся к группе теплостойких полимеров с диапазоном температур эксплуатации от 100 до 350 °С. Прекрасные физико-механические, диэлектрические свойства в сочетании

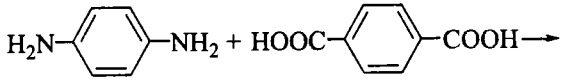
с высокой теплостойкостью позволяют применять эти полимеры для изготовления ответственных изделий в авиационной, ракетной, космической технике, в машиностроении. В настоящее время известно большое число разнообразных ароматических полиамидов и полиимидов. Вот некоторые примеры:

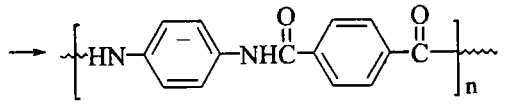


пиромеллитовый диангидрид



полиимидоэфиры (X = O)
полиимиды (X = —)

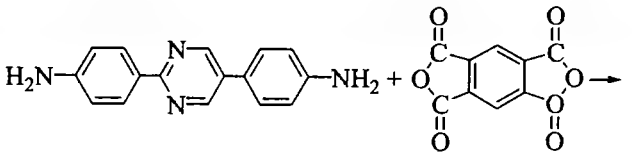


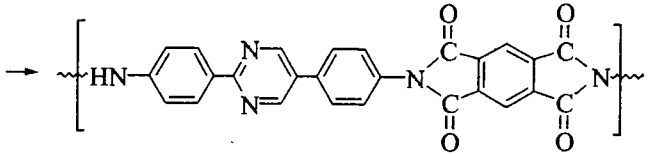


поли-*п*-фенилентерефталамид

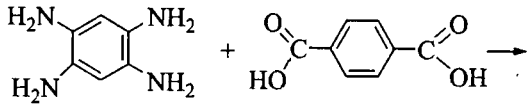
Введение мостикового фрагмента X в структуру полиамида позволяет увеличить его эластичность, снизить хрупкость, сохраняя термостойкость в случае полиимидоэфиров, из которых можно формовать термостойкие волокна (защитные скафандры космонавтов, пожарников и т. д.), пленки (электроизоляция.)

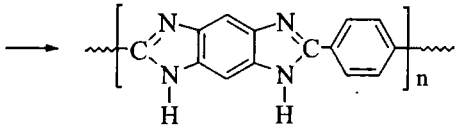
Интересными, очень термостойкими материалами являются полибензимидазолы, полибензоксазолы, пиримидинполиимиды и другие полигетероциклы.



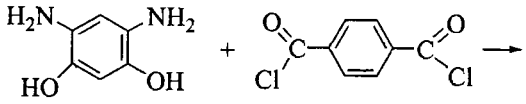


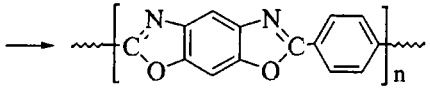
дифенилпиримидинполиимиды
(М. М. Котон, В. П. Мамаев, В. П. Боровик, 1983)





полибензимидазол
(В. В. Коршак)





полибензоксазол
(В. В. Коршак)

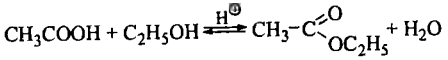
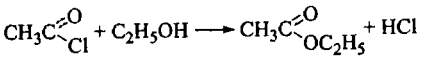
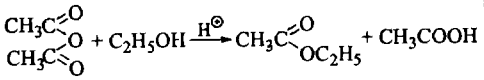
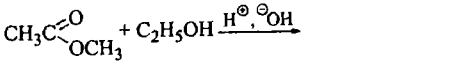
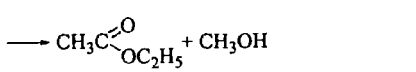
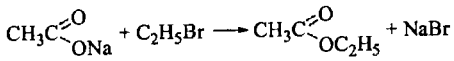
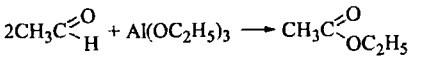
Ди- и *триацетатцеллюлозу* получают ацилированием целлюлозы с помощью уксусного ангидрида. Искусственные волокна и пленки (кино-, фото-) из диацетатцеллюлозы производятся в настоящее время в больших количествах (до миллиона тонн в год). Подробнее см. в главе XXIII.

21.4. Получение производных карбоновых кислот

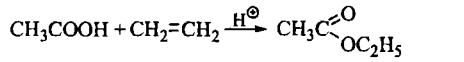
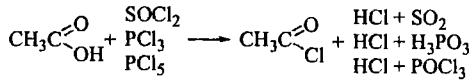
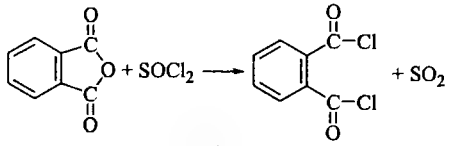
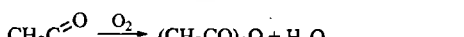
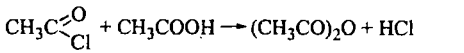
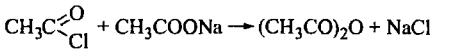
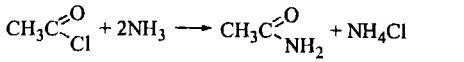
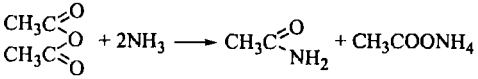
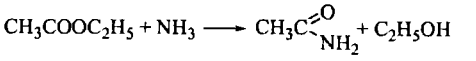
Основные промышленные и препаративные методы получения производных карбоновых кислот уже описывались ранее. Сводная таблица этих методов приведена ниже (табл. 21-4).

Таблица 21-4

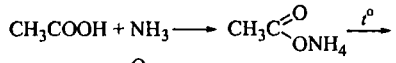
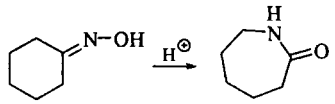
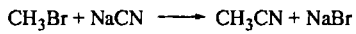
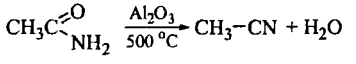
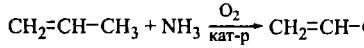
Некоторые методы синтеза производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот	Методы получения	Примечание
1	2	3
Сложные эфиры	1. *Из карбоновых кислот и спиртов* 	Первичные спирты, кислоты (H_2SO_4, HCl, BF_3)
	2. *Из хлорангидридов и спиртов* 	Все типы спиртов; HCl лучше связывать
	3. *Из ангидридов и спиртов* 	Все типы спиртов, кислотный катализ
	4. *Переэтерификация*  	Обычно первичные спирты, кислотный и основный катализ
	5. *Из солей карбоновых кислот и алкилгалогенидов* 	Первичные алкилгалогениды
	6. *Реакция Тищенко* 	Промышленный метод

Продолжение таблицы 21-4

1	2	3
	7. *Из карбоновых кислот и алкенов* 	Промышленный метод
Галогенангидриды	1. *Из карбоновых кислот и $SOCl_2$, PCl_3, PCl_5* 	Чище продукт, легче выделение с $SOCl_2$
	2. *Из ангидридов и $SOCl_2$* 	Если ангидрид более доступен
Ангидриды	1. *Окисление альдегидов* 	Промышленный метод
	2. *Из галогенангидридов и карбоновых кислот* 	Самый распространенный метод
	3. *Из галогенангидридов и солей карбоновых кислот* 	
Амиды	1. *Из галогенангидридов и NH_3 или аминов* 	Обычный метод
	2. *Из ангидридов и NH_3 или аминов* 	Удобен для получения циклических имидов
	3. *Из сложных эфиров и NH_3 или аминов* 	Промышленный метод получения ДМФА

Окончание таблицы 21-4

1	2	3
	4. *Из карбоновых кислот и NH_3 или аминов* 	Нагревают с одновременным пропусканием аммиака
	5. *Перегруппировка Бекмана* 	Промышленный метод
Нитрилы	1. *Из алкинов и HCN* 	Промышленный метод
	2. *Из алкилгалогенидов и NaCN* 	Первичные алкилгалогениды
	3. *Дегидратация амидов* 	В токе аммиака нагреванием смеси карбоновой кислоты и аммиака
	4. *Из алкенов и аммиака* 	Промышленный метод (М. Е. Вольпин, А. Ф. Платэ)

21.5. Жиры (липиды)

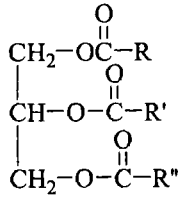
Жиры являются важнейшими природными представителями производных карбоновых кислот, поэтому они заслуживают специального рассмотрения. Жиры представлены во всех растениях, микроорганизмах и животных и извлекаются из них неполярными растворителями, например, хлороформом, эфиром, бензолом.

21.5.1. Структура жиров (липидов)

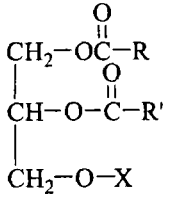
Жирами считают вещества растительного и животного происхождения, которые состоят главным образом из смесей полных эфиров глицерина и одноосновных насыщенных и ненасыщенных кислот от C_8 до C_{24} нормального строения, преимущественно с четным числом атомов углерода.

Липиды, жироподобные вещества, подразделяются на простые (или жиры) и сложные (часто просто липиды).

По своему составу липиды достаточно разнообразны. В них могут входить фрагменты жирных кислот, спиртов, фосфорной кислоты, углеводов, азотистых оснований и т. д. Общим в структуре липидов является то, что в молекуле имеются как длинная углеводородная гидрофобная часть, так и более компактные гидрофильные группы. В молекулах липидов в качестве связующего звена между гидрофильными и гидрофобными участками фигурируют главным образом фрагменты глицерина или сфингозина.

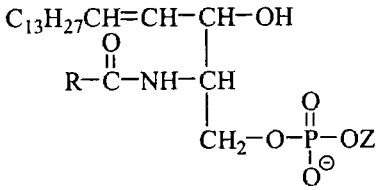


триглицериды

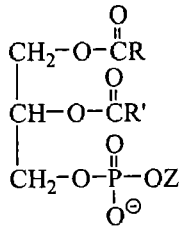


гликоглицериды

X = остаток моно- или олигосахарида



сфингофосфолипиды (фосфосфингозиды)



глицерофосфолипиды (фосфоглицериды)

$Z = CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ — фосфатидилхолины (лецитины)

$Z = CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3$ — фосфатидилэтаноламины (кефалины)

$Z = H$ — фосфатидовые кислоты

$Z = CH_2-\underset{\overset{\oplus}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^{\ominus}$ — фосфатидилсерины

Наряду с глицерином в качестве спиртовой компоненты в формировании жиров могут участвовать также этиленгликоль, пропандиолы-1,3 и -1,2, бутандиолы и др. (Л. Д. Бергельсон), но основную часть жиров составляют триглицериды. Структурное разнообразие обусловлено также наличием фрагментов различных жирных кислот, отличающихся длиной углеводородной цепи, количеством и положением двойных связей. Наиболее распространенные природные жирные кислоты, обычно с четным числом атомов углерода, представлены в таблице 21-5.

Таблица 21-5

Наиболее распространенные жирные кислоты

Кислота	Структура	Источники повышенного содержания
Лауриновая	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Пальмоядровое масло*
Миристиновая	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Пальмоядровое масло
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Пальмовое масло, говяжий, бараний, свиной жиры
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	
Олеиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	Оливковое, пальмовое масла
Линолевая	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$	Подсолнечное, льняное, хлопковое, кедровое, соевое, кукурузное масла
Линоленовая	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$	

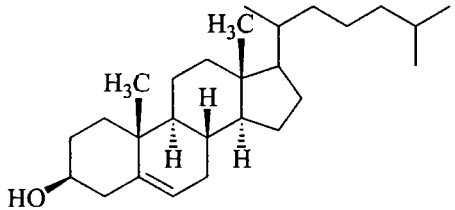
* Жидкие жиры называют маслами.

Чем выше содержание насыщенных кислотных остатков, тем выше температура плавления липидов, например, животных жиров.

Содержание фрагментов основных жирных кислот в растительных маслах и животных жирах дано в таблице 21-6.

Природные растительные масла наряду с триглицеридами содержат небольшие количества фосфоглицеридов (фосфатиды), витаминов (особенно токоферолов), пигментов, восков, свободных жирных кислот. В растительных маслах ***отсутствует холестерин***.

Животные жиры, кроме триглицеридов, содержат фосфатиды, витамины A, E, F, пигменты (каротин, ксантофилл), *холестерин* и др.



холестерин

Холестерин присутствует во всех тканях животного организма, но особенно много его в спинном и головном мозге, почках, кожном сале. Желчные камни иногда на 90% состоят из холестерина. Холестерин образует сложные эфиры с жирными кислотами (олеиновой), которые входят в состав клеточных мембран, откладываясь при избытке холестерина в организме в виде холестериновых бляшек на стенках артерий, что приводит к уменьшению эластичности и закупорке сосудов (атеросклероз), образованию желчных камней, закупорке желчных протоков. Нарушение холестеринового обмена наблюдают при злоупотреблении жирной пищей, чаще у лиц старшего возраста (30–60 лет и старше).

Глицерофосфолипиды и сфингофосфолипиды являются главными компонентами биологических мембран. *Фосфатидовая кислота*, найденная в тканях животных, растениях, микроорганизмах (1–5% от общего количества фосфолипидов), является исходным продуктом в биосинтезе

Таблица 21-6

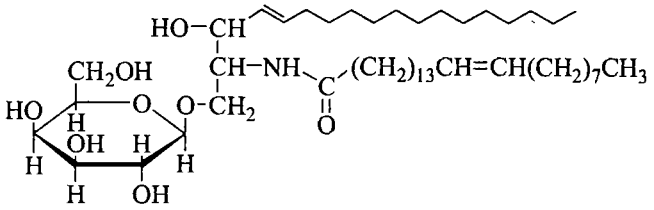
Содержание жирных кислот в растительных маслах и животных жирах

Масла, жиры	Кислоты, %					
	олеиновая	линолевая	линоленовая	миристиновая	пальмитиновая	стеариновая
Масла						
Оливковое	54–80	7–15	–	–	9–20	–
Подсолнечное	24–40	46–62	1	–	3,5–6,6	1,6–4,6
Льняное	13–29	15–30	44–61	–	6–10	–
Рыжиковое	27	14–45	20–38	–	6,5–9,0	–
Конопляное	6–16	36–50	15–28	–	6–10	1,7–5,6
Кедровое	11–22	53–59	17–25	–	–	–
Хлопковое	30–35	40–48	–	0,3	20–25	2
Соевое	23–29	51–57	3–6	0,4	2–6	4,5–7,3
Кукурузное	30–49	40–56	–	0,1–1,7	8–11	2,5–4,5
Пальмовое	37–43	5–18	–	–	39–47	–
Тунговое*	4–13	–	9–11	–	3,7	2,5
Жиры						
Говяжий	41–42	2	0,4	3–3,3	24–29	21–25
Бараний	35	4	–	3	24	32
Свиной	41	6	1	1	30	18
Молочный	до 32	–	–	10	24	9

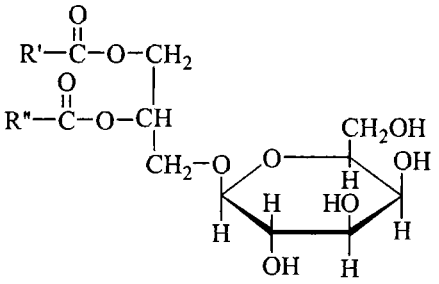
* Содержит 66–82% элеостеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_3(CH_2)_7COOH$.

других фосфолипидов. *Фосфатидилхолины* (*лецитины*) в тканях высших животных и растений содержатся в количествах 50% от суммы фосфолипидов, являются цвиттер-ионами (внутренние соли), характеризуются высоким мицеллообразованием в водных и неполярных средах, регулируют проницаемость клеточных мембран. Выделяют лецитины из яичного желтка, сои, подсолнечника (осадок

масла), головного мозга крупного рогатого скота, применяют в качестве диспергаторов, компонентов маргарина, шоколада, моющих, косметических средств. *Фосфатидилэтаноламины* (*кефалины*) содержатся в количествах до 20% от суммы фосфолипидов в тканях млекопитающих, являются одними из основных фосфолипидов растений и микроорганизмов, играя роль исходных продуктов синтеза лецитинов. *Фосфатидилсерины* в отличие от лецитинов и кефалинов обладают кислотными свойствами, содержатся в мозге млекопитающих (около 15% от суммы фосфолипидов), в тканях сердца, печени, почек, селезенки, легких (меньше 10%), регулируют активность мембраносвязанных ферментов. *Гликолипиды* в качестве углеводного компонента содержат обычно глюкозу, галактозу, их сульфатированные производные, аминосахара, сиаловые кислоты.



галактосфинголипид, галактоцереброзид
(гликолипид мозга)



моно-β-галактозилдиацилглицерин
(липиды хлоропластов)

21.5.2. Биологическое значение жиров

В жизнедеятельности клеток жиры являются формой депонирования энергии, необходимой для обеспечения биохимических процессов, а также структурными единицами клеточных мембран животных клеток. Жиры как энергоносители превосходят углеводы по эффективности, поэтому животному организму необходима постоянная подпитка жирами, то есть они являются обязательным компонентом рационального питания. Источником жиров для организмов являются растительные масла и животные жиры, которые в основном представляют собой триглицериды карбоновых кислот.

Из жирных насыщенных кислот, входящих в состав жиров, наибольшую ценность имеет пальмитиновая кислота, которая является исходным продуктом для получения других насыщенных кислот, например, лауриновой, миристиновой, стеариновой.

Линолевая и линоленовая кислоты не синтезируются в организме высших животных и человека, поэтому они должны поступать с пищей, эти кислоты называют незаменимыми. Растительные масла, богатые именно ненасыщенными кислотами, необходимы для полноценного питания. Отсутствие холестерина в растительных маслах делает их особенно полезными для пожилых людей. Нерафинированные растительные масла содержат осадок, богатый фосфатидами, протео-, глико-, другими сложными липидами, необходимыми для полноценного питания, такие масла лучше и полезнее использовать для приготовления салатов и других холодных блюд. Рафинированные растительные масла более пригодны для жарения.

Жиры, поступившие с пищей в организм, подвергаются гидролизу с помощью фермента *липазы*, который содержится в основном в поджелудочном и кишечном соках. Жирные кислоты, образовавшиеся в результате гидролиза, транспортируются через стенки кишечника и далее или вновь образуют необходимые жиры, или окисляются в соответствующих клетках до углекислоты и воды с выделе-

нием необходимой для функционирования живого организма энергии.

Фосфолипиды являются, как отмечалось ранее, основной структурной единицей клеточных мембран (см. подробнее в [85]). Растительные клетки, в отличие от животных, имеют помимо клеточных мембран дополнительно жесткие внешние оболочки из полисахаридов.

21.5.3. Технология переработки жиров

Химические свойства и технологическое применение жиров обусловлены их строением. Практическое значение имеют три технологических процесса, связанные с жирами.

Гидролиз (омыление) жиров осуществляется с целью получения жирных кислот, натриевых, реже калиевых солей жирных кислот (мыла), глицерина. Твердые природные гидрогенизированные жиры обычно подвергают гидролизу водяным паром при 140–150 °С и 0,7–0,8 МПа в присутствии ~ 0,6% окиси цинка в течение 8 часов или в условиях кислотного (сульфокислоты, H_2SO_4) или щелочного (NaOH) катализа.

При гидролизе водяным паром образуется стеарин — смесь жирных кислот, которую действием NaOH или Na_2CO_3 превращают в мыла. Стеарин используют для изготовления стеариновых свечей. В этом случае стеарин предварительно прессуют на холоде для отжимания жидких кислот, а затем отливают свечи, иногда добавляя парафин.

Гидрогенизация жиров используется для превращения жидких растительных масел, рыбьих жиров в твердые жиры. Гидрирование обычно осуществляют водородом над никелевым катализатором в жидкой фазе при 160–200 °С и 0,2–1,5 МПа. Гидрогенизированные жиры в зависимости от качества исходного масла используют в качестве пищевого продукта («гидрожиры») или для производства мыла.

Автоокисление и полимеризация жидких растительных масел под действием кислорода воздуха приводят к образованию сетчатых полимерных структур, которые образуют прочные гибкие пленки. Это свойство используется для приготовления лаков и красок с олифой в качестве пленкообразователя. Чем больше двойных связей, особенно сопряженных, у ненасыщенных кислот, тем легче автоокисление и полимеризация.

По способности к автоокислению и полимеризации растительные масла делятся на *невысыхающие*, *полувысыхающие* и *высыхающие*. Чем выше содержание линолевой, линоленовой кислот, тем выше такая способность к высыханию, то есть к образованию сетчатых структур. Основой наиболее распространенных лаков и красок служат высыхающие масла: льняное, тунговое (лучше всех), реже конопляное или подсолнечное.

Олифу получают растворением в масле при 120–160 °С *сиккативов* — солей Co, Mn, Pb линоленовой, смоляных (канифоль), нафтеновых кислот. Соли ускоряют процессы окисления и полимеризации, улучшая качество лаков и красок.

21.6. Экологическое послесловие

В этом разделе мы остановимся только на последствиях применения человеком синтетических химических материалов в быту. Появление во второй половине XX века доступных, разнообразных, часто уникальных по своим свойствам новых полимерных материалов позволяет человеку удовлетворять свои самые разнообразные потребности, делать жизнь все более комфортной, экономить природные материалы, восполнять их дефицит.

Полиэфиры, полиамиды (в первую очередь алифатические), полиолефины, в том числе и замещенные, полиуретаны в настоящее время широко применяются для изготовления одежды, обуви, чулочно-носочных, корсетных изделий, товаров бытового назначения (ведра, тазы и т. д.), ковров, паласов, покрытий для пола (линолеум, ворсовые, безворсовые ковровые покрытия), обоев, лакокрасочных, отделочных изделий, в качестве конструкционных строительных материалов (окна, двери, паркетные, стеновые, половые панели), канцелярских и прочих товаров. Однако оборотной стороной массового применения полимеров яв-

ляется проблема сохранения здоровья человека, его экологически безопасного существования.

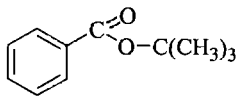
Синтетические полимерные материалы для повышения сроков эксплуатации, облегчения переработки, улучшения потребительских свойств наряду с собственно высокомолекулярными соединениями содержат различные добавки, имеющие самое разнообразное строение, — термо-, свето-, биостабилизаторы, пластификаторы, красители и пигменты, антистатики, антипирены, порообразователи, отвердители, мягчители и т. д. С течением времени происходит выпотевание, постепенное испарение этих добавок, многие из которых опасны для здоровья человека.

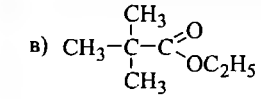
Поэтому применение так называемых «безопасных» добавок контролируется соответствующими санитарно-гигиеническими нормами, государственными стандартами и техническими условиями, но осуществить полный контроль практически невозможно, и риск опасности для здоровья всегда имеется.

В отличие от природных материалов, с древнейших времен используемых человеком в быту, таких, как древесина, хлопок, лен, шерсть, натуральный шелк, кожа и др., синтетические полимерные материалы имеют более простую структуру полимерной цепи, которая делает кристаллическую укладку более плотной. Кроме того, условия переработки ВМС способствуют сохранению стеклообразного состояния при отверждении. Эти факторы делают изделия из полимерных материалов (одежда, обувь, строительные, декоративные изделия) значительно менее гигиеничными, плохопроницаемыми для воздуха и влаги. Вот почему природные материалы столь желательны, но возрастающий дефицит этих материалов делает их такими дорогими.

Задачи и упражнения

1. Предложите механизм реакций гидролиза с помощью H_2O^{18} в кислой и щелочной средах.

а) $CH_3CH_2C(=O)OCH_3$ б) 

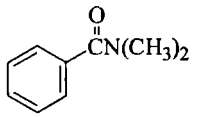
в)  г) $CF_3C(=O)O-CH_3$

2. Предложите механизмы реакций переэтерификации метилбензоата диэтиламиноэтанолом в присутствии HCl и CH_3ONa.

3. Каков механизм алкоголиза ацетонитрила этанолом в кислой среде?

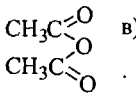
4. Предложите способы получения следующих амидов:

а) $CH_3C(=O)NH_2$ в) $HC(=O)-NH_2$

б)  г) $CH_3C(=O)-N(CH_2-CH_2)(CH_2-CH_2)$

5. Предложите механизмы реакций образования амидов из сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов на примере ацетамида.

6. Предложите механизмы реакций гидролиза в кислой и щелочной среде:

а) CH_3CH_2CN б)  в) $CH_3CH_2C(=O)NH_2$ г) $CH_3C(=O)Cl$

7. Опишите обобщенный механизм реакции гидролиза производных карбоновых кислот. В каких случаях гидролиз идет без добавления катализаторов?

8. Осуществите сложноэфирную конденсацию Кляйзена между:

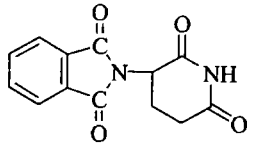
а) этилацетатом и этилизобутиратом;
б) этилпропионатом и этилоксалатом.

9. Предложите механизм реакции Дикмана с диэтиладипинатом.

10. Как получить из ацетилена и бензола:

а) уксусную кислоту;
б) уксусный ангидрид;
в) хлористый ацетил;
г) ацетамид;
д) пропионитрил;
е) фенилуксусную кислоту;
ж) бензонитрил;
з) бензойный ангидрид;
и) этилбензоат?

11. Осуществите синтез талидомида, применение которого в 60-х годах беременными женщинами стало причиной рождения уродов и калек:

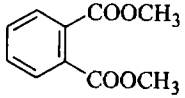


талидомид

12. Предложите способ получения спазмолитина, известного спазмолитика, из бензола, ацетилена и неорганических реагентов.

спазмолитин

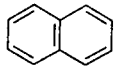
13. Предложите способ получения диметилфталата, известного репеллента, из доступного сырья.



диметилфталат

14. Осуществите следующие превращения:

а) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+},\ H^{\oplus}]{H_2O} A \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} Б \xrightarrow{C_2H_5ONa} В \xrightarrow{H^{\oplus}} Г \xrightarrow[H^{\oplus}]{2NH_2OH} Д$

б)  $\xrightarrow[V_2O_5]{O_2} A \xrightarrow{2CH_3OH} Б \xrightarrow[CH_3ONa]{HOCH_2CH_2OH} В$

в) $A \xrightarrow{HCN} Б \xrightarrow[H^{\oplus}]{C_2H_5OH} В \xrightarrow[H_2O]{Br_2} Г \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C\begin{smallmatrix}=O\\ OH\end{smallmatrix}$

г) $A \xrightarrow{HBr} Б \xrightarrow{Mg} В \xrightarrow{CO_2} Г \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Д \xrightarrow{PCl_5} Е \xrightarrow{2CH_3MgBr}$

$\longrightarrow Ж \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH$

д) $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} A \xrightarrow[H_2O,\ 300\ ^{\circ}C]{NaOH} Б \xrightarrow[Ni]{H_2} В \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} Г \xrightarrow[t^{\circ}]{2NH_3} Д \xrightarrow[Ni]{4H_2} Е$

XXII. Органический синтез

Изучение строения, свойств, механизмов реакций, способов получения отдельных классов органических соединений не может быть самоцелью органической химии, ее вершиной является осуществление синтеза необходимого органического соединения, позволяющего удовлетворить, в конце концов, те или иные потребности человека.

Современные физические и физико-химические методы исследований позволяют доказывать строение органических соединений, зачастую избегая встречного синтеза, но целенаправленный синтез как основная цель органической химии останется всегда.

При планировании органического синтеза приходится принимать во внимание множество факторов, в том числе:

- доступность исходных веществ;
- выбор пути, дающего наибольший выход;
- выбор пути, связанного с наименьшим числом стадий;
- экономичность синтеза, стоимость реагентов, исходных веществ;
- трудоемкость синтеза, затраты времени;
- стереохимическую точность структуры;
- легкость выделения и очистки продуктов реакции;
- условия техники безопасности, токсичность продуктов;
- аналитический контроль;
- утилизацию отходов.

Хотя факторы, учитываемые при планировании органического синтеза, применяемые методы и приемы — самые разнообразные, но существуют и общие принципы. Некоторые из них приводятся в [86; 103].

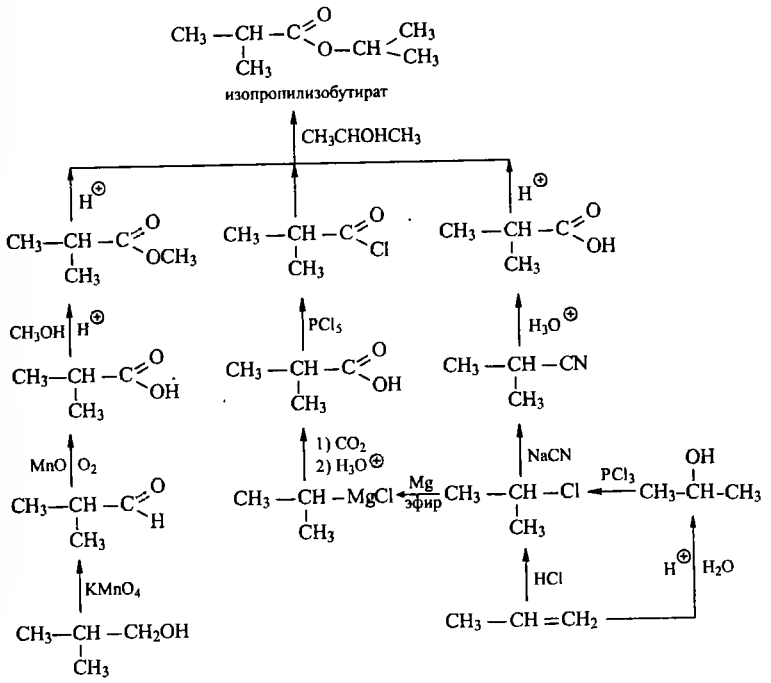
22.1. Общая стратегия синтеза

Чем сложнее органическое соединение, тем, понятно, труднее спланировать его синтез, тем большее восхищение вызывает его осуществление, тем ближе такой синтез к искусству. Примеры такого *творчества* — в работах лауреата Нобелевской премии, крупнейшего химика-органика XX столетия Р. Б. Вудворда. Вместе с учениками и соратниками по работе им осуществлены синтезы, которые считались невозможными, например, синтезы хинина, алкалоида семпервирина, кортизона, холестерина, антибиотика патулина, стрихнина, ланостерина, резерпина, хлорофиллов *a* и *b*, витамина B_{12}; установлено строение таких сложных органических веществ, как пенициллин, патулин, севин, террамицин, биомицин, стрептомицин и др.

Планирование синтеза ведут обычно в одном из двух направлений: от исходного соединения к целевому (синтетическое) или, наоборот, — от целевого к исходному (ретросинтетическое).

Ретросинтетическое планирование. При ретросинтетическом планировании синтеза, если не ясна его последовательность, начинают с конечного соединения, делая последовательно шаги в сторону простых исходных соединений. Каждый такой шаг является одностадийным превращением, дающим соединение, от которого этот шаг делается. При этом выявляются предшественник и реакция, с помощью которой это соединение получается. Последовательность таких одностадийных превращений, заканчивающаяся на достаточно простом и, как правило, промышленно доступном соединении, которое является исходным, и составляет ретросинтетическую схему получения желаемого продукта. При этом обычно существует несколько возможных путей, совокупность их полезно представить в виде *дерева синтеза*. Анализ вариантов синтеза с учетом тех или иных характеристик позволяет выбрать оптимальный. Пример синтеза изопропилизобутирата иллюстрирует такой подход.

Пример 1. Сложный эфир (изопропилизобутират) можно получить с помощью реакций этерификации, переэтерификации, алкоголиза галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот и т. д. На *синтетическом дереве* представлены только три варианта. Ключевым продуктом во всех случаях является изомасляная кислота, которая, в свою очередь, может быть получена гидролизом нитрила, синтезом через реактив Гриньяра (алкилмагнийгалогенид), окислением альдегида. Соответственно, исходными продуктами являются пропилен, изопропиловый и изобутиловый спирты. Другие варианты синтеза для упрощения синтетического дерева не рассматриваются, хотя они, естественно, существуют.



Рассмотрим терминологию и некоторые практические рекомендации по ретросинтетическому планированию синтеза, которые содержатся в очень полезном описании этого подхода, данном И. Б. Репинской [87].

Синтоны — структурные фрагменты молекул, которые возникают при мысленном расчленении по тем или иным связям. Обычно это катионы и анионы, их образование формально соответствует гетеролитическому типу разрыва связи. Таким синтонам могут быть подобраны синтетические эквиваленты — стабильные молекулы, поведение последних в химическом смысле эквивалентно поведению соответствующих синтонов.

Синтетический эквивалент — реальное химическое соединение, позволяющее ввести в молекулу отвечающий синтону структурный фрагмент.

Трансформации — мысленные операции расчленения связей или изменения функциональной группы (ФГ) при ретросинтетическом анализе. Любая такая мысленная трансформация является, по существу, обратной по отношению к реальной реакции. Условное обозначение трансформации: $\Rightarrow$.

Ретросинтетический анализ — умозрительный, приводящий к данному соединению процесс перехода от целевого соединения (ЦС) к исходным соединениям путем трансформаций. При осуществлении синтезов органических соединений решаются, как правило, две основные задачи — формирование углеродного остова путем удлинения, укорочения, изменения углеродной цепи и формирование функциональной группы путем ее прямого введения вместо атома водорода или модификации другой (иногда ФГ вводится временно с той или иной целью, после достижения которой решается задача удаления этой группы).

Трансформация расчленения — возникновение в результате мысленного расчленения С–С связи двух структурных фрагментов, которым можно приписать электростатический заряд, центрированный на углеродном атоме.

Трансформация функциональной группы — введение, изменение и удаление функциональной группы.

Типичные синтоны и их синтетические эквиваленты представлены в табл. 22-1 и 22-2.

Таблица 22-1

Нуклеофильные синтоны и их синтетические эквиваленты

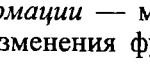
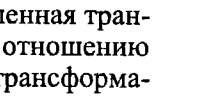
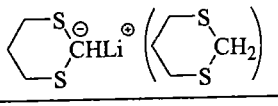
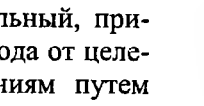
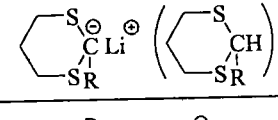
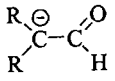
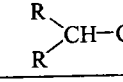
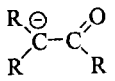
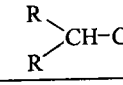
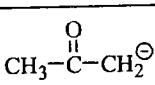
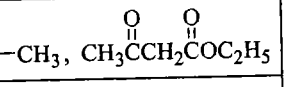
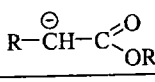
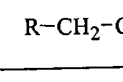
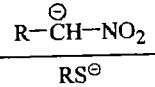
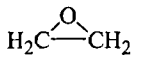
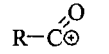
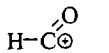
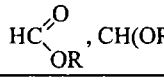
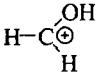
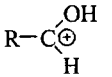
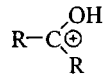
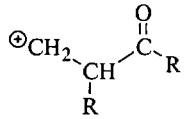
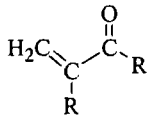
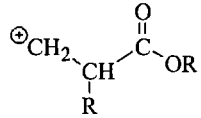
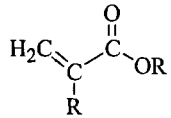
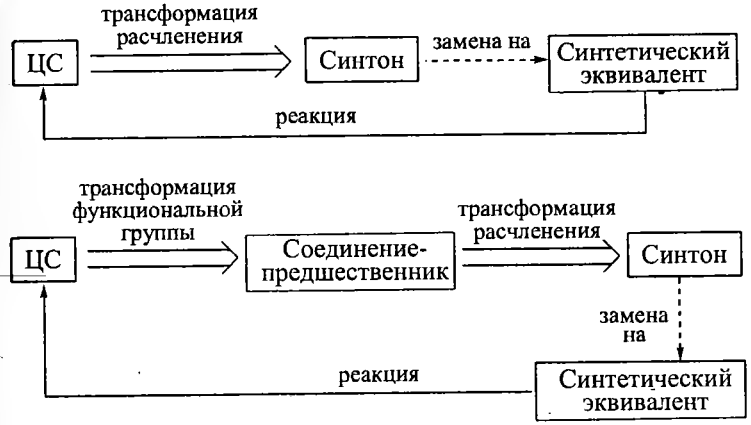
Нуклеофильный синтон	Синтетический эквивалент
$R^{\ominus}$	RMgHal, RLi, R_2Cd, RNa и др.
$Ar^{\ominus}$	ArMgHal, ArLi, ArH
$RCH{=}CH^{\ominus}$	RCH=CHMgHal, RCH=CHLi
$RC{\equiv}C^{\ominus}$	RC≡CMgHal, RC≡CNa
$^{\ominus}C{\equiv}N$	KCN, NaCN
$^{\ominus}COOH$	KCN, NaCN
	$R_2CHBr + PPh_3$ (реакция Виттига)
	
	
	
	
	
	
	RCH_2NO_2
$RS^{\ominus}$	RSH, RSNa

Таблица 22-2

Электрофильные синтоны и их синтетические эквиваленты

Электрофильный синтон	Синтетический эквивалент	
$R^{\oplus}$	$R^{\oplus}AlCl_4^{\ominus}$, RX, где X = Cl, Br, I, OSO_2R, OH	
$HOCH_2CH_2^{\oplus}$		
$Ar^{\oplus}$	ArX, где X = Br, I, $N_2^{\oplus}$	
	R–COHal, $(RCO)_2O$, RCO_2R, RC≡N	
	 , $CH(OR)_3$	
		
		
		
$^{\oplus}COOH$	CO_2	
		
		
$^{\oplus}NO_2$	$HNO_3 + H_2SO_4$	Реакции электрофильного замещения аренов
$^{\oplus}Cl$	$Cl_2 + FeCl_3$	
$^{\oplus}Br$	$Br_2 + FeBr_3$	
$^{\oplus}CH_2Cl$	$CH_2O + HCl + ZnCl_2$	
$^{\oplus}SO_3H$	H_2SO_4, SO_3	
$^{\oplus}CH_2OH$	$CH_2O + H^{\oplus}$	
$ArN_2^{\oplus}$	$[ArN_2]^{\oplus}Hal^{\ominus}$	

Схематически ретросинтетический анализ можно представить следующим образом. Молекулы расчленяются на синтоны, последние заменяются синтетическими эквивалентами, из которых ЦС получают известными реакциями.



Возможный алгоритм ретросинтетического подхода к планированию синтеза органических соединений:

1) изучение структуры, симметрии, особенностей углеродного остова, природы и взаимного расположения ФГ;

2) трансформация ФГ для перехода к соединению, расчленение которого является обратным по отношению к более легко осуществляемой реакции, если в этом есть необходимость;

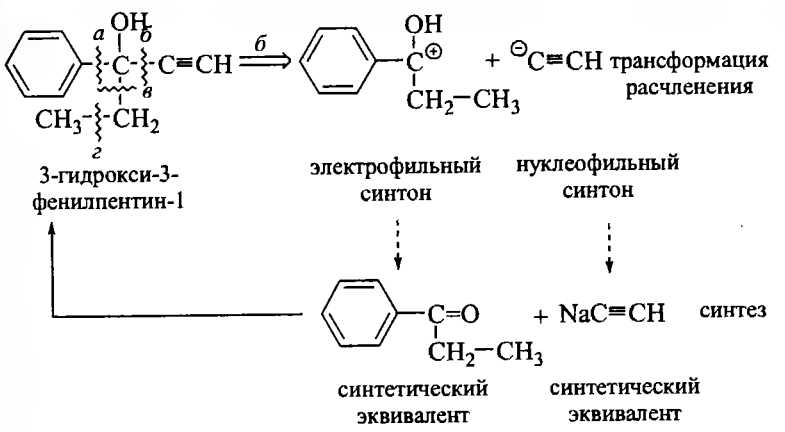
3) выбор связей, наиболее подходящих для расчленения, расчленение и фиксация отвечающих ему синтонов, подбор синтетических эквивалентов для последних, осуществление аналогичных мысленных операций вплоть до достижения исходного соединения;

4) анализ дерева синтеза с целью выбора оптимального пути реального синтеза.

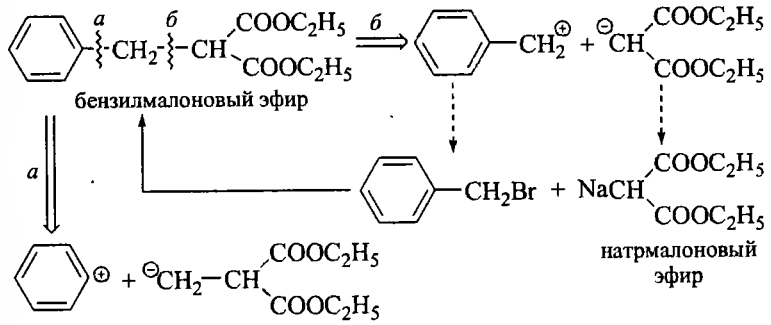
При ретросинтетическом анализе полезно иметь в виду следующие рекомендации:

– необходимо помнить о том, что требования к осуществлению препаративного и промышленного синтезов часто различаются, и по этой причине тип синтеза принимают во внимание при выборе оптимального варианта;
– для уменьшения количества вариантов целесообразно мысленное расчленение на синтоны осуществлять так, чтобы возникающим синтонам можно было поставить в соответствие реальные синтетические эквиваленты, превращения которых ведут к нужному соединению;
– с целью максимального упрощения структуры синтетических эквивалентов выбор связи для расчленения осуществляют по возможности ближе к середине углеродной цепи, у наиболее замещенного атома;
– расчленение должно приводить к синтонам, эквивалентами которых являются доступные исходные соединения;
– предпочтительно такое мысленное расчленение на синтоны, которому соответствуют реальные реакции синтетических эквивалентов, дающие как можно более высокий выход;
– при многостадийном синтезе реакции с низким выходом следует стараться осуществлять на более ранних этапах.

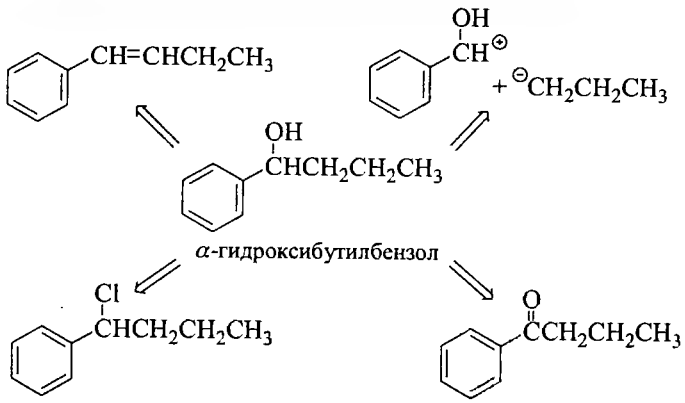
Пример 2. Расчленение 3-гидрокси-3-фенил-1-пентина наиболее целесообразно осуществлять по связям С–С, примыкающим к третичному атому углерода. Из четырех возможных расчленений *а*, *б*, *в*, *г* предпочтителен путь *б* (см. схему), дающий наиболее стабильный, а потому наиболее реально существующий в составе соли карбанион и доступный синтетический эквивалент карбокатиона.



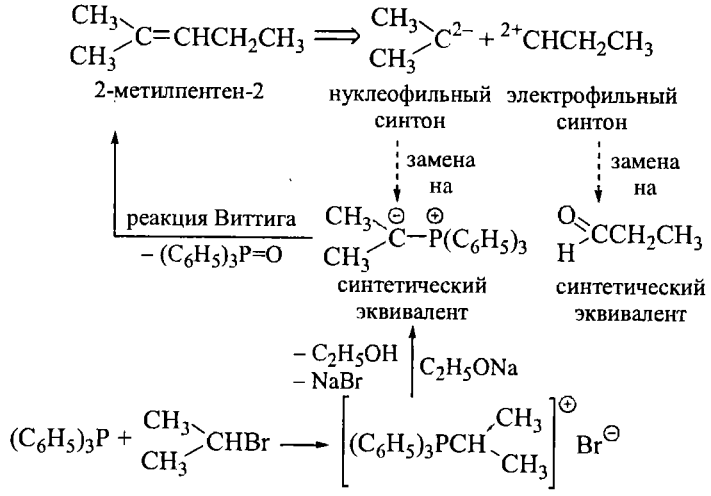
Пример 3. Расчленение бензилмалонового эфира наиболее целесообразно по пути *б*, так как алкилирование натрмалонового эфира бензилбромидом идет легко и с высоким выходом, без побочных реакций.



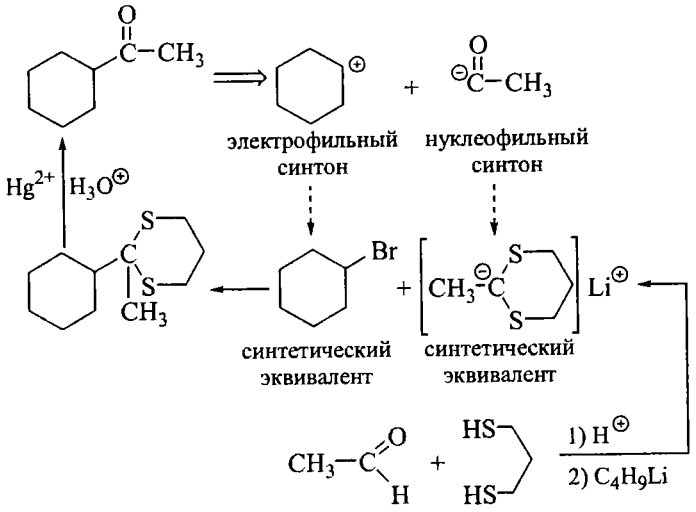
Пример 4. Целевая ФГ может быть получена как расчленением связи С–С, так и изменением функциональной группы (как в случае α-гидроксибутилбензола).



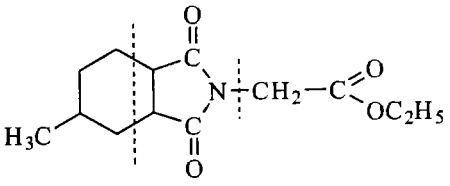
Пример 5. Расчленение по связи C=C приводит к реакции Виттига, которая широко используется в синтезе алкенов. В ходе этой реакции трифенилфосфин взаимодействует с алкилбромидом, образуя трифенилалкилфосфоний бромид, который действием основанием (литийалкилы, амид натрия, алкоголяты натрия, лития, Na_2CO_3) превращают в алкилиденфосфин, являющийся синтетическим эквивалентом соответствующего синтона при мысленном расчленении связи C=C.



Пример 6. Применение алкилидендитиоацеталей позволяет осуществить синтез альдегидов и кетонов с использованием синтона с отрицательным зарядом карбонильного углерода (обычно у него положительный заряд).

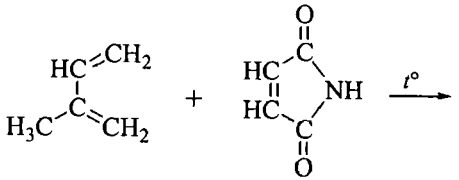


Ассоциативный анализ близок по сути к ретросинтетическому и основан на установлении связи между строением и реакциями. В этом подходе молекула фрагментируется на более простые соединения, из которых через промежуточные стадии получают целевой продукт. Следующий пример иллюстрирует такой подход. Согласно ретросинтетическому анализу общая схема синтеза соединения А изначально не совсем ясна, и оно может быть получено по сложной схеме из алкилбензолов. Однако, поскольку реакция Дильса – Альдера ассоциируется со свойствами изопрена, это позволяет быстро

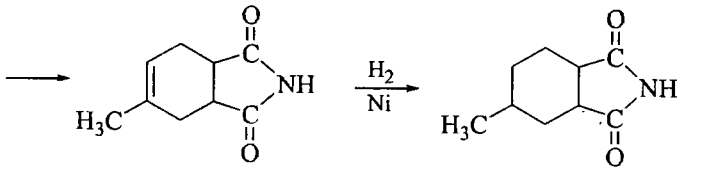


соединение А

достичь результата, логично разделив соединение А на три ключевых фрагмента — I, II, III. Фрагменты I и II соединяются реакцией Дильса – Альдера, II и III — реакцией нуклеофильного замещения.

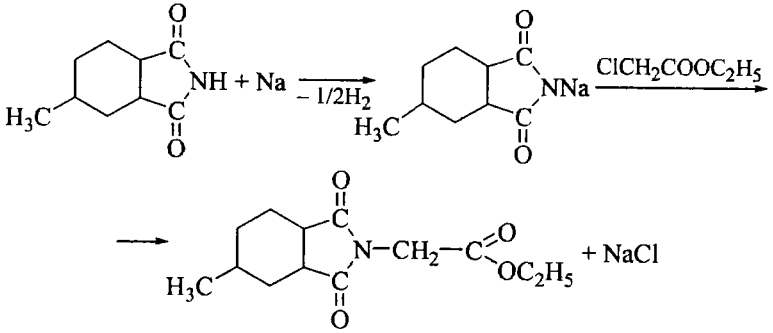


изопрен малеинимид



3-метил-1,2,5,6-тетрагидрофталимид 3-метилгексагидрофталимид

Для реализации реакции S_N2 типа имид превращают в натриевую соль, которая далее легко взаимодействует с этилхлорацетатом, давая соединение А.



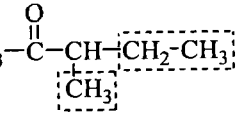
Синтетическое планирование синтеза осуществляют в случае, когда исходное и целевое соединения определены теми или иными обстоятельствами, а также ясна последовательность реакций, которая приводит в конце концов к ЦС.

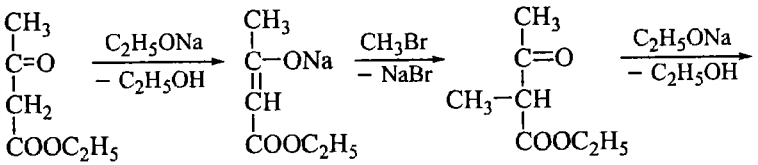
В химической практике довольно часто возникает стандартная ситуация, когда нет необходимого исходного вещества, но известен способ получения близкого по строению аналога.

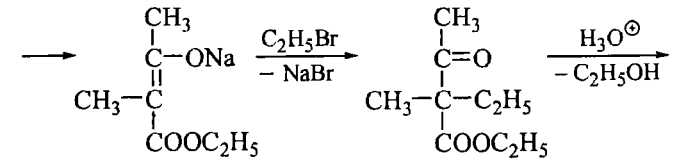
Синтезы с использованием малонового и ацетоуксусного эфиров иллюстрируют такой подход к планированию синтеза.

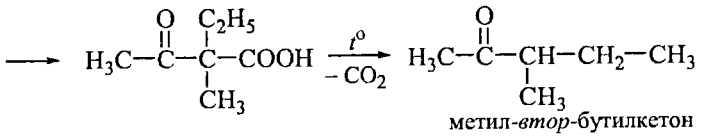
Синтез кетонов на основе ацетоуксусного эфира (А.У.Э.) основан на способности ацетоуксусной кислоты и ее аналогов легко декарбоксилироваться с образованием кетона, первая в простейшем случае образует *ацетон*

Пример 7. Получить, используя А.У.Э., метил-*втор*-бутилкетон.

Если рассматривать данный кетон  как замещенный ацетон, то заместители — метильный и этильный радикалы — необходимо предварительно ввести в А.У.Э. алкилированием. Тогда общая схема синтеза выглядит так:



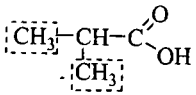


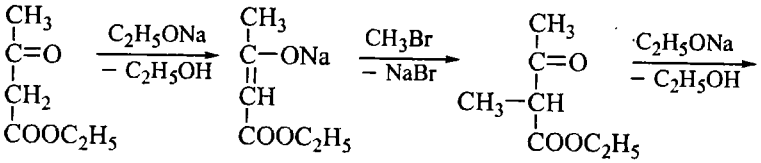


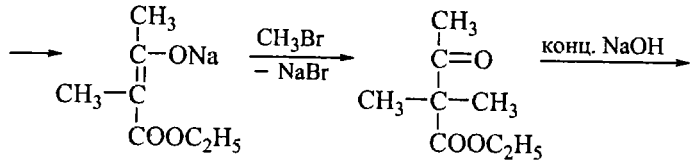
метил-*втор*-бутилкетон

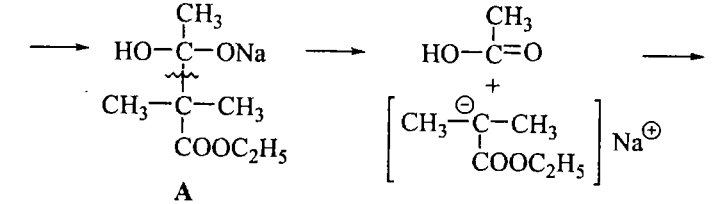
Синтез карбоновых кислот на основе аналогов А.У.Э. базируется на их способности расщепляться концентрированной щелочью до карбоновых кислот. Сам А.У.Э. при таком расщеплении образует только *уксусную кислоту*. По типу образующихся продуктов этот тип расщепления называют кислотным.

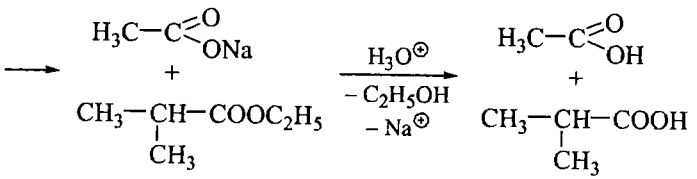
Пример 8. Получить, используя А.У.Э., изомасляную кислоту.

При рассмотрении изомасляной кислоты  как замещенной уксусной становится понятной необходимость предварительного введения в А.У.Э. двух метильных групп:







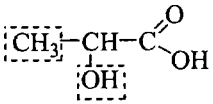


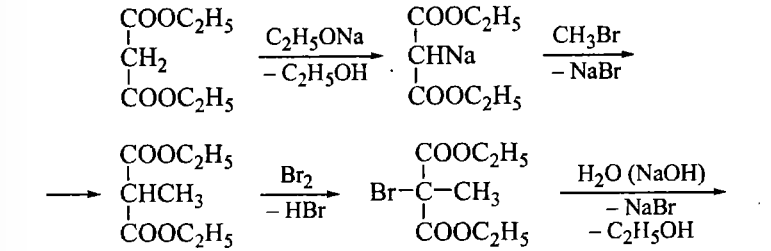
диметилуксусная кислота (изомасляная)

При *кислотном расщеплении* А.У.Э. и его аналогов необходимо *использовать концентрированную щелочь*, так как в разбавленном растворе щелочи концентрация соли А слишком мала из-за протонирования ее аниона водой. Вместо кислотного расщепления в разбавленном растворе щелочи идет гидролиз сложноэфирной группы А.У.Э. и его аналогов, и в конечном итоге *образуется кетон*.

Для синтеза карбоновых кислот можно применить и «малоновый эфир» (диэтиловый эфир малоновой кислоты). После предварительного введения необходимых заместителей осуществляют кислотный гидролиз и декарбоксилирование замещенной малоновой кислоты.

Пример 9. Получить, используя малоновый эфир, молочную кислоту.

Поскольку декарбоксилирование малоновой кислоты позволяет получить только уксусную кислоту, искомая молочная кислота  может быть получена предварительным введением метильной и гидроксигрупп.



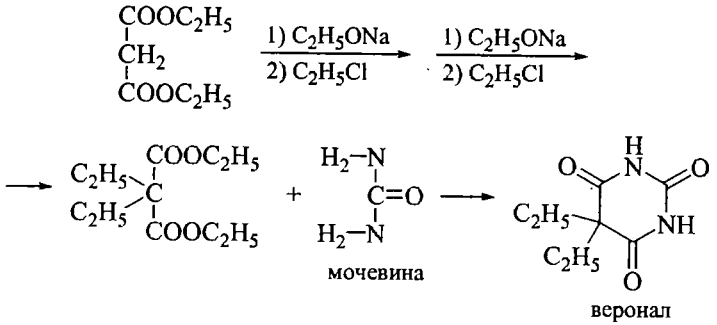
молочная кислота

В синтезах на основе ацетоуксусного и малонового эфиров широко используют реакции галогенирования, нитрозирования, ацилирования, бис-алкилирования и т. д. по

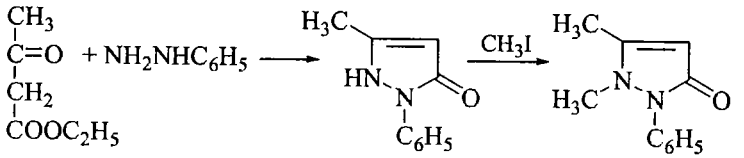
активной метиленовой группе. Примеры подобных синтезов приводятся в задачах в конце этой главы и в последующих главах.

Из А.У.Э. и малонового эфира удобно получать *гетероциклические соединения*. Приведем два примера таких синтезов.

Широко известные успокоительные и снотворные препараты — производные барбитуровой кислоты — получают конденсацией диалкилмалоновых эфиров с мочевиной:



Антипирин — ключевой продукт в синтезе популярных болеутоляющих и жаропонижающих средств, таких, как амидопирин (пирамидон), анальгин и др. — получают конденсацией А.У.Э. с фенилгидразином:



1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5
(антипирин)

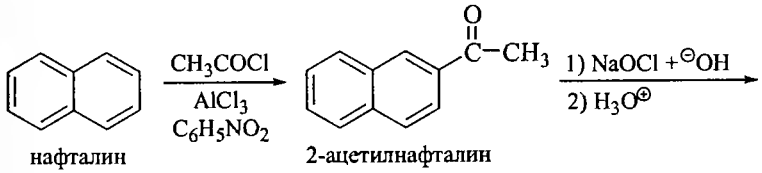
22.2. Методы и приемы органического синтеза

22.2.1. Углеродный остов и функциональные группы

В общем случае возможны три варианта синтеза — когда углеродный остов конечного соединения: а) содержит меньшее число атомов углерода, чем остов исходного соединения; б) идентичен ему; в) является более сложным. В первом и последнем случаях надо построить необходимый углеродный остов и создать требуемые функциональные группы (осуществить функционализацию), во втором — только осуществить функционализацию.

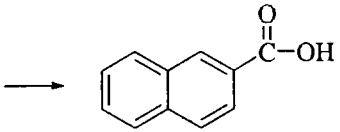
Удлинение углеродной цепи обычно планируется путем «мысленной фрагментации» конечного продукта, принимая во внимание как необходимость создания функциональных групп, так и удобные методы образования новой С–С связи. Особо ценными являются такие реакции, в результате которых решаются обе основные задачи синтеза: формирование углеродного остова и осуществление функционализации. Реакции, на которых основаны наиболее часто используемые методы удлинения углеродной цепи, приведены в таблице 22-3.

Часто бывает необходимо осуществить трансформацию обратного типа — **уменьшение длины углеродной цепи** или размера цикла, поскольку в некоторых случаях целесообразно сначала синтезировать соединение с более длинной, чем необходимо, углеродной цепью, а затем укоротить ее. Например, 2-нафтойную кислоту удобно получать ацетилированием нафталина с последующим окислением 2-ацетилнафталина.



нафталин

2-ацетилнафталин

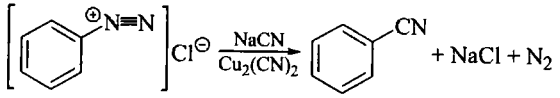


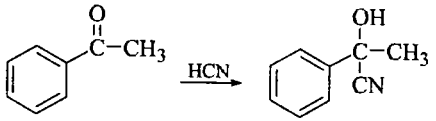
2-нафтойная кислота

Типичным примером является и синтез фенола кумольным методом, который приведен в главе XVII.

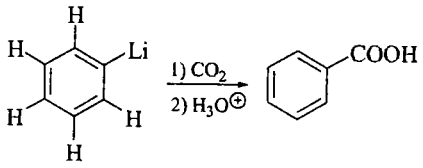
Таблица 22-3

Некоторые методы удлинения углеродного скелета



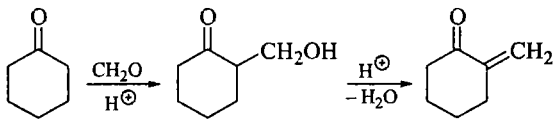


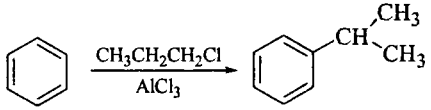
Реакция	Пример
1	2
Функционализация с удлинением цепи на один атом углерода	
Образование нитрилов	$CH_3CH_2Br \xrightarrow[S_N2]{NaCN} CH_3CH_2CN + NaBr$ $[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} \xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{NaCN} C_6H_5CN + NaCl + N_2$
Образование циангидринов	$H_3C-C(=O)H \xrightarrow{HCN} H_3C-C(H)(OH)-CN$ $C_6H_5-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{HCN} C_6H_5-C(OH)(CN)-CH_3$
Карбоксилирование металлорганических соединений	$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CO_2} CH_3CH_2COOH$ $C_6H_5Li \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CO_2} C_6H_5COOH$
Оксиметилирование металлорганических соединений	$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_2O} CH_3CH_2CH_2OH$ $HC{\equiv}CMgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_2O} HC{\equiv}C-CH_2OH$
Синтез Арндта – Эйстерта	$CH_3CH_2-C(=O)Cl \xrightarrow[2)\ Ag_2O + H_2O]{1)\ CH_2N_2}$ $\longrightarrow CH_3CH_2CH_2-C(=O)OH + AgCl + N_2$

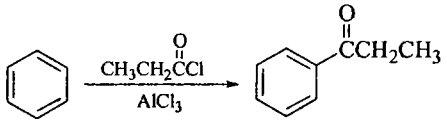


Продолжение таблицы 22-3

1	2
Карбонилирование алкенов и алкинов	$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[H_3O^{\oplus}]{CO} (CH_3)_3C-COOH$ $CH{\equiv}CH + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2{=}CH-COOH$ (H_2O), $CH_2{=}CH-COOR$ (ROH), $CH_2{=}CH-CONH_2$ (NH_3)
Сложноэфирная конденсация с эфирами угольной, муравьиной кислот	$C_6H_5-C(=O)-CH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ (C_2H_5O)_2CO]{1)\ NaOC_6H_5} C_6H_5-C(=O)-CH(CH_3)-C(=O)-OC_2H_5$ $CH_3CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow[2)\ HCOOC_2H_5]{1)\ NaOC_2H_5} HC(=O)-CH(CH_3)-C(=O)-OC_2H_5$
Альдольно-кротоновая конденсация с формальдегидом	$C_6H_5O \xrightarrow[H^{\oplus}]{CH_2O} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H^{\oplus}} C_6H_5CH_2$
Удлинение углеродной цепи на один или несколько атомов углерода	
Реакция Вюрца	$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{Na} CH_3(CH_2)_4CH_3$
Реакция Вюрца – Фиттига	$C_6H_5Br + C_2H_5Br \xrightarrow{Na} C_6H_5C_2H_5$
Реакция Кольбе	$CH_3CH_2COONa \xrightarrow{электролиз} CH_3CH_2CH_2CH_3$
Реакция алкилирования по Фриделю – Крафтсу	$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3CH_2CH_2Cl} C_6H_5CH(CH_3)_2$
Реакция ацилирования по Фриделю – Крафтсу	$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3CH_2C(=O)Cl} C_6H_5C(=O)CH_2CH_3$







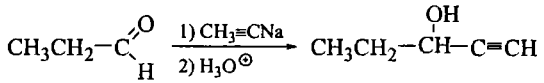
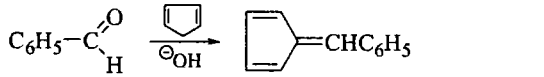
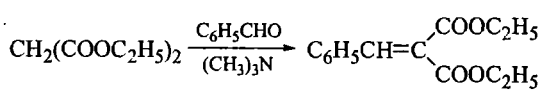
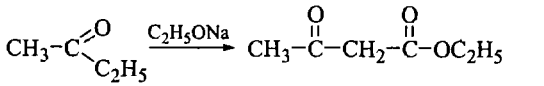
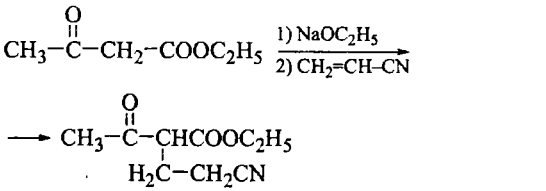
Продолжение таблицы 22-3

1	2
Алкилирование алкинов	$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[2)\ C_2H_5Br]{1)\ NaNH_2} CH_3C{\equiv}C{-}C_2H_5$
Димеризация алкинов	$HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$
Димеризация алкенов	$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{60\%\ H_2SO_4}$ $\longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH_2 + CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}CH{=}\overset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CH_3$
Алкилирование β-дикарбонильных соединений	$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2)\ CH_3CH_2Br]{1)\ NaOC_2H_5} C_2H_5{-}CH(COOC_2H_5)_2$ $CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ CH_3CH_2Br]{1)\ NaOC_2H_5}$ $\longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}COOC_2H_5$
Ацилирование β-дикарбонильных соединений	$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2)\ CH_3COCl]{1)\ NaOC_2H_5} CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH(COOC_2H_5)_2$ $CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ CH_3COCl]{1)\ NaOC_2H_5} CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle O{=}C{-}CH_3}{CH}COOC_2H_5$
Димеризация β-дикарбонильных соединений	$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2)\ Br_2]{1)\ NaOC_2H_5}$ $\longrightarrow (H_5C_2OOC)_2CH{-}CH(COOC_2H_5)_2$
Реакция магнийорганических соединений с: а) альдегидами	$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_3CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H} CH_3CH_2{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{CH}}$

Продолжение таблицы 22-3

1	2
б) кетонами	$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3} CH_3CH_2{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}}{-}CH_3$
в) сложными эфирами, галогенангидридами	$2CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}X} CH_3CH_2{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2CH_3}{C}}}{-}CH_2CH_3$ где X = Hal; OR
г) галогеналкилами	$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} C_6H_5CH_2{-}CH_2CH_3$
Термическое разложение солей карбоновых кислот	$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t^o} CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$
Конденсация альдегидов и кетонов с:	
а) альдегидами и кетонами (альдольно-кротоновая)	$CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H \xrightarrow{H^{\oplus}(^{\ominus}OH)} CH_3\underset{\displaystyle HO}{CH}CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H \longrightarrow CH_3CH{=}CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H$ $C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H + C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}(^{\ominus}OH)}$ $\longrightarrow C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH{=}CHC_6H_5$
б) сложными эфирами	$C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H \xrightarrow[CH_3CH_2ONa]{CH_3COOC_2H_5} C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5$
в) ангидридами (реакция Перкина)	$C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ (CH_3CO)_2O,\ CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CHCOOH$
г) нитроалканами (реакция Генри)	$C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H \xrightarrow[^{\ominus}OH]{CH_3CH_2NO_2} C_6H_5{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}NO_2$

Окончание таблицы 22-3

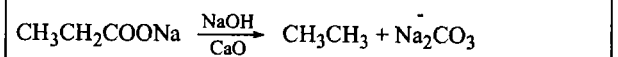
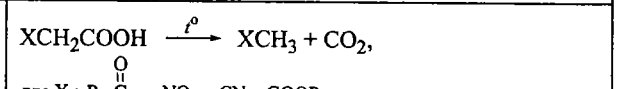
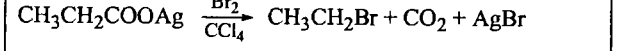
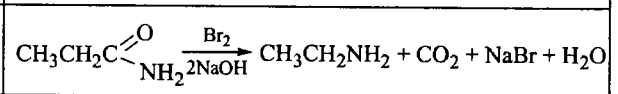
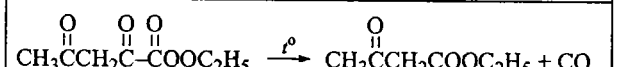
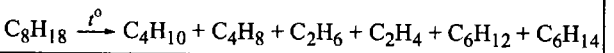
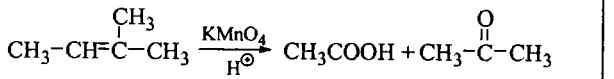
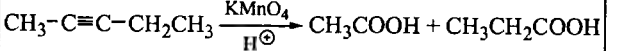
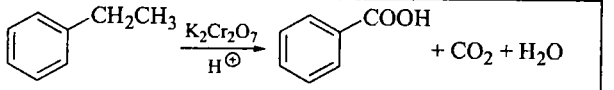
1	2
д) алкинами (реакция Фаворского)	
е) углеводородами	
ж) β-дикарбонильными соединениями (реакция Кневенагеля)	
Сложноэфирная конденсация Кляйзена	
Реакция Михаэля	

Некоторые методы уменьшения длины углеродной цепи представлены в таблице 22-4.

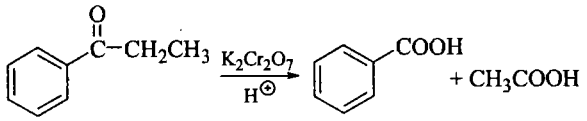
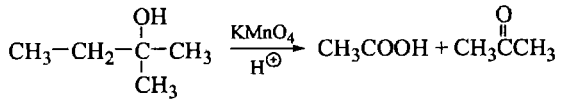
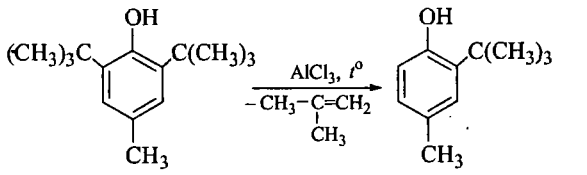
Если числа углеродных атомов в исходном и конечном соединениях совпадают, то возможны две ситуации — когда углеродные остовы идентичны либо неидентичны. В первом случае задача органического синтеза сводится к формированию соответствующих функциональных групп, с соблюдением требуемых условий реакции и т. д. Во втором случае для трансформации остова без изменения числа атомов углерода применяют, если это возможно, реакции изомеризации, перегруппировки. Рассмотрение такого рода реакций выходит за рамки данного пособия. Можно рекомендовать по этому вопросу [40, с. 600–782; 48; 88].

Таблица 22-4

Некоторые методы уменьшения длины углеродной цепи

Реакция	Пример
1	2
Декарбоксилирование карбоновых кислот: а) реакция Дюма	
б) α-замещенных кислот, термическое декарбоксилирование	
в) реакция Хунсдикера	
г) перегруппировка Гофмана	
Декарбонилирование замещенных карбоновых кислот	
Крекинг углеводородов	
Окисление углеводородов: а) алкенов	
б) алкинов	
в) алкиларенов	

Окончание таблицы 22-4

1	2
Окисление кетонов	
Окисление третичных спиртов	
Дезалкилирование алкилароматических соединений	

22.2.2. Защитные группы

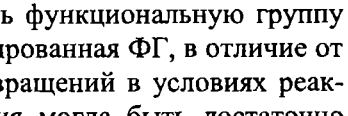
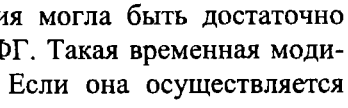
Зачастую для осуществления реакции необходимо предварительно модифицировать функциональную группу таким образом, чтобы модифицированная ФГ, в отличие от исходной, не претерпевала превращений в условиях реакции, но после ее осуществления могла быть достаточно легко превращена в исходную ФГ. Такая временная модификация называется *защитой*. Если она осуществляется путем введения в молекулу дополнительного структурного фрагмента, то его называют *защитной группой*. Необходимыми качествами защитных групп являются легкость их введения и удаления, когда в них отпадает необходимость, устойчивость в применяемой реакции [89].

В главе XIX приводился пример синтеза глицеринового альдегида, когда было необходимо защитить легкоокисляемую альдегидную группу.

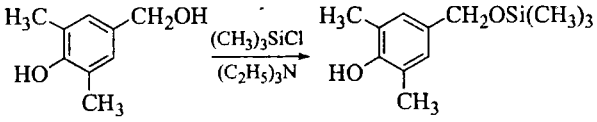
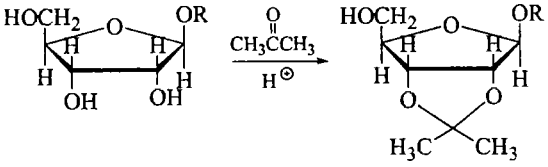
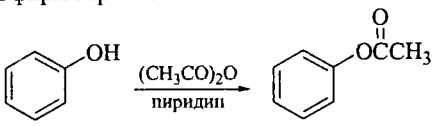
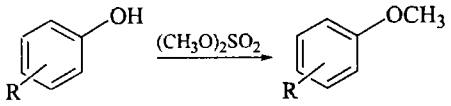
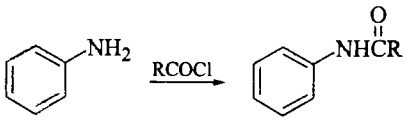
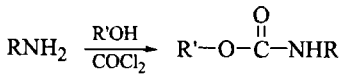
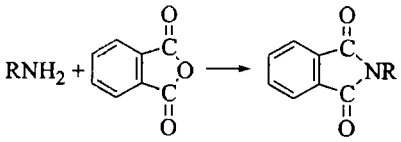
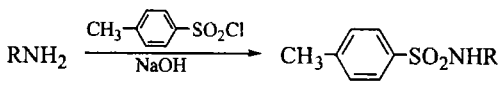
Некоторые из часто используемых защитных групп приведены в таблице 22-5.

Таблица 22-5

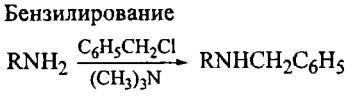
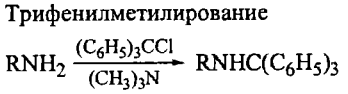
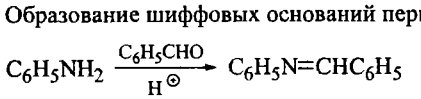
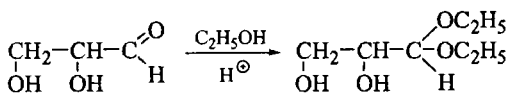
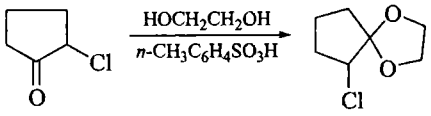
Защитные группы

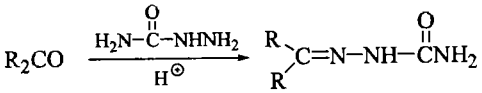
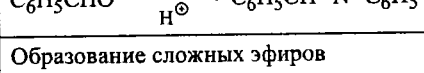
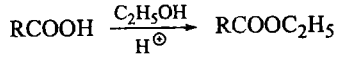
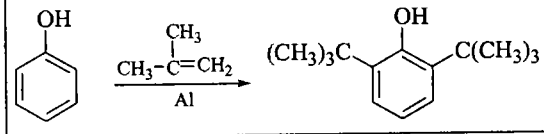
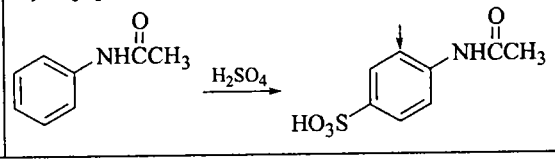
Защищаемая функция	Тип защитной группы	Способ удаления	Применение
1	2	3	4
Связь H–O спиртов и фенолов	Тетрагидропирановые эфиры	Гидролиз разбавленной кислотой	Защита спиртов при реакциях с металлорганическими реагентами
	Трифенилметиловые эфиры 	Гидролиз горячей водной CH_3COOH	Защита первичных спиртов при реакциях в щелочной среде, по отношению к окислителям
	Бензиловые эфиры 	Каталитическое гидрирование (H_2/Pt), натрий в жидком NH_3	Защита первичных спиртов при реакциях в щелочной среде, по отношению к окислителям

Продолжение таблицы 22-5

1	2	3	4
	Триметилсилиловые эфиры 	Горячий водный спирт, разбавленные кислоты	Защита спиртов, фенолов при нагревании, по отношению к окислителям
	Изопропилиденовые производные 	Гидролиз разбавленной кислотой	Защита углеводов при реакциях с нуклеофильными реагентами, по отношению к окислителям
	Эфиры карбоновых кислот 	Гидролиз в щелочной (легче), кислой средах	Применяют при нитровании, окислении фенолов, спиртов
	Метиловые эфиры фенолов 	Кипячение с раствором HCl, HBr, HI	Применяют при окислении, нитровании замещенных фенолов
Связь H–N аминов	Ацилирование первичных и вторичных аминов: а) ацетилирование, бензоилирование  где R = –CH_3, –C_6H_5	Щелочной, кислотный гидролиз	Применяют в реакциях окисления, ацилирования, алкилирования, нитрования
	б) карбобензокси-, карбо-*трет*-бутоксипроизводные  где R' = $C_6H_5CH_2$–, *трет*-C_4H_9–	Каталитическое гидрирование (H_2/Ni)	Защита аминогрупп аминокислот при синтезе пептидов
	в) фталоильные производные 	Щелочной гидролиз, действие NH_2–NH_2	Защита аминогрупп аминокислот при синтезе пептидов
	г) *п*-толуолсульфонильные производные 	Действие Na в жидком аммиаке, щелочной гидролиз	Защита аминогрупп аминокислот при синтезе пептидов

Продолжение таблицы 22-5

1	2	3	4
	Бензилирование 	Действие Na в жидком аммиаке	Защита аминогрупп аминокислот при синтезе пептидов
	Трифенилметилирование 	Водная CH_3COOH, HCl в $CHCl_3$	Защита аминогрупп аминокислот при синтезе пептидов
	Образование шиффовых оснований первичных аминов 	Разбавленная HCl при комнатной температуре	
Группа >C=O альдегидов и кетонов	Образование ацеталей, кеталей 	Кислотный гидролиз	Защитные группы устойчивы к щелочам, металлорганическим соединениям, окислению
	Образование циклических ацеталей и кеталей 	Кислотный гидролиз	Защитные группы устойчивы к щелочам, металлорганическим соединениям, окислению, гидрирующим агентам

	Образование семикарбазонов 	Кислотный гидролиз	Защитные группы устойчивы к гидридам металлов. Применяют для защиты стероидов, углеводов
	Образование шиффовых оснований 	Кислотный гидролиз	
Связи O–H карбоновых кислот	Образование сложных эфиров 	Кислотный, щелочной гидролиз	В результате не проявляются кислотные свойства карбоновых кислот
Связи C–H в ароматических соединениях	Алкилирование-дезалкилирование 	Кислотное дезалкилирование (кислоты Льюиса, H-кислоты и др.)	Блокирование определенных положений в ароматическом кольце
	Сульфирование-десульфирование* 	Действие 57%-ной H_2SO_4	Например, синтез *о*-нитроанилина, *о*-бромфенола и др.

Окончание таблицы 22-5

1	2	3	4
	Нитрование*	Восстановление, дезаминирование	Например, синтез 2-хлоррезорцина
	Галогенирование*	Каталитическое гидрирование (H_2/Ni, Pd)	

* Места дальнейшей электрофильной атаки показаны стрелкой.

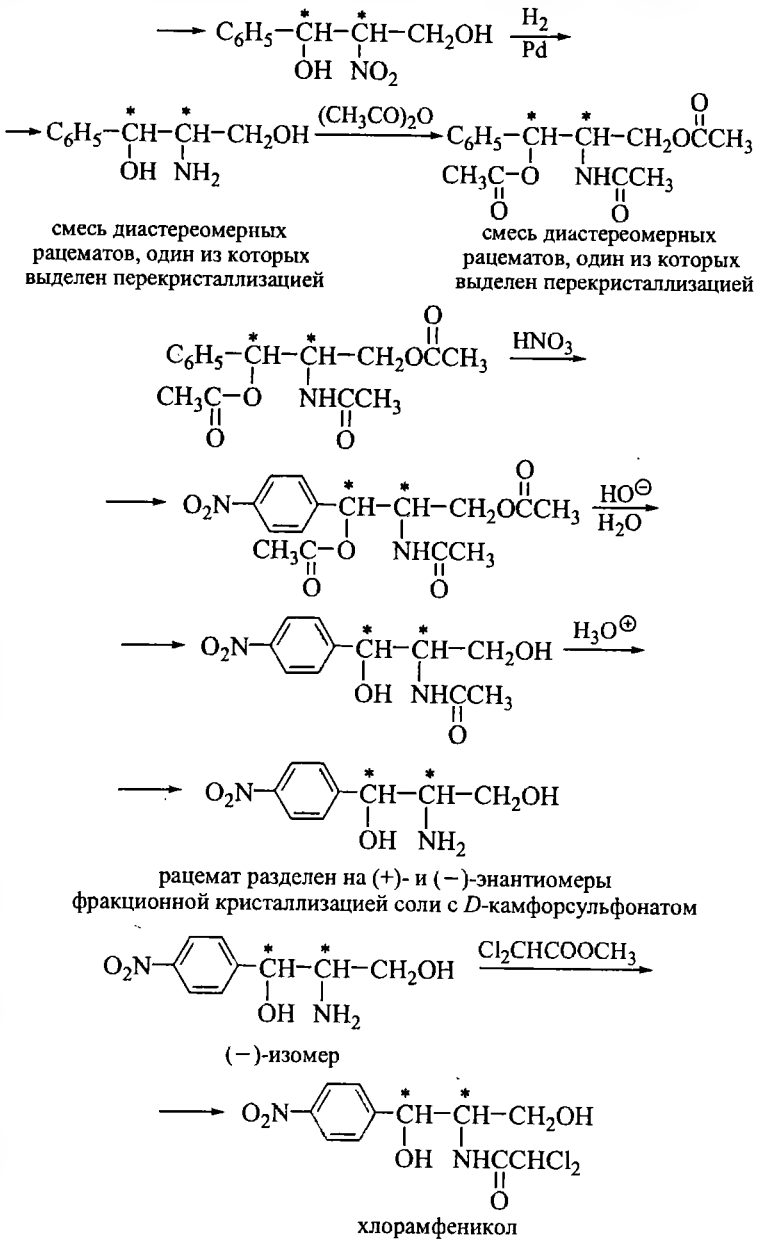
22.2.3. Стереохимические аспекты синтеза

При планировании и осуществлении многостадийных синтезов следует учитывать стереохимические аспекты, возникающие при необходимости получения ***определенных*** *геометрических* (*цис-*, *транс-*) или *оптических изомеров*. Зачастую это является самым сложным и тонким аспектом многостадийного синтеза. Обеспечение структурной и стереохимической (особенно трудно) точности, продемонстрированной при синтезе сложнейших природных физиологически активных веществ, характеризует высшие достижения органического синтеза. Благодаря блестящим работам Р. Вудворда и других современных исследователей удалось внедрить в практику синтетические аналоги ряда природных соединений, например, витаминов, стероидов, антибиотиков, алкалоидов, пептидов.

Однако пример многочисленных и многолетних, но пока неудачных попыток внедрения в практику столь необходимого диабетикам синтетического аналога инсулина показывает, насколько сложными являются задачи такого типа.

Как было показано в предыдущих главах, стереохимический результат реакции прямо связан с ее механизмом и структурными особенностями реагирующих молекул. Примерами являются *цис-* и *транс*-окисление алкенов, *транс*-присоединение к алкенам, атака реагента с наименее затрудненной стороны. Методы достижения необходимой конфигурации вновь образующихся хиральных фрагментов (асимметрического атома углерода) часто основаны как раз на тенденции к сближению реагентов по наименее затрудненному пути. Проблемы асимметрического синтеза рассмотрены в литературе, например, [44, т. 2, с. 370–375; 23, с. 422–433; 90].

В качестве примера приведем синтез антибиотика хлорамфеникола [48, с. 487]:



смесь диастереомерных рацематов, один из которых выделен перекристаллизацией

смесь диастереомерных рацематов, один из которых выделен перекристаллизацией

рацемат разделен на (+)- и (−)-энантиомеры фракционной кристаллизацией соли с *D*-камфорсульфонатом

(−)-изомер

хлорамфеникол

Азотная кислота окисляет первичные, вторичные спирты и амины, поэтому перед нитрованием необходимо все три группы продукта восстановления защитить ацетилированием. После нитрования защитные группы убирают гидролизом. Большая устойчивость амидов к щелочному гидролизу может быть использована в некоторых случаях, хотя в данном синтезе в ней нет особой необходимости. Разделение смеси рацематов удалось осуществить кристаллизацией.

Выделение (–)-энантиомера осуществлено через соль с *D*-камфорсульфокислотой фракционной кристаллизацией.

22.3. Исходные вещества органического синтеза

Требования к исходным веществам для промышленного и препаративного органического синтезов заметно отличаются. Если в первом случае одними из главных критериев являются доступность в необходимых (обычно сотни, тысячи, сотни тысяч, миллионы тонн) количествах и стоимость, экономичность производств на их основе, то во втором — реакционная способность, синтетические возможности, простота синтезов, выходы конечных продуктов.

Основой современного органического синтеза являются поэтому простейшие углеводороды, такие, как метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, этилен, пропилен, бутилены, бутадиен, изопрен, ацетилен, бензол, толуол, ксилолы, кумол, циклоалканы, нафталин, простейшие спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, амины — метанол, этанол, ацетальдегид, ацетон, фенол, крезолы, уксусная кислота, анилин и др.

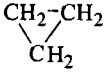
Номенклатура исходных веществ для препаративного синтеза огромна и включает всевозможные моно- и полифункциональные производные, содержащие обычно до десяти атомов углерода.

Задачи и упражнения

1. Осуществите превращения:

а) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} А \xrightarrow{Mg} Б \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ CH_3CHO} В \xrightarrow[t^o]{Al_2O_3} Г \xrightarrow{HOCl} Д$

б) $A \xrightarrow{H_2O} Б \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{Na} В \xrightarrow{CH_3I} Г \xrightarrow[Ni]{H_2} Д \xrightarrow[600\ ^\circ C]{Cl_2} Е \xrightarrow[ROOR]{HBr}$

$\longrightarrow Ж \xrightarrow{Zn}$ 

в) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{2CH_3MgBr} Б \xrightarrow[2)\ H_3O^{\oplus}]{1)\ 2CH_2O} В \xrightarrow[Ni]{2H_2} Г \xrightarrow{SOCl_2} Д \xrightarrow{2KCN}$

$\longrightarrow Е \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Ж \xrightarrow[t^\circ]{Ba(OH)_2} З$

г) $CH_3COOH \xrightarrow[P]{Cl_2} А \xrightarrow{Ca(HCO_3)_2} Б \xrightarrow{t^\circ} В \xrightarrow{HCN} Г \xrightarrow{2NaCN}$

$\longrightarrow Д \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Е$

д) $CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} А \xrightarrow{CH_3Br} Б \xrightarrow{Br_2} В \xrightarrow{Na}$

$\longrightarrow Г \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Д \xrightarrow{t^\circ} Е$

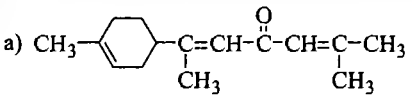
е) $C_2H_5O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} А \xrightarrow{CH_3CH_2Cl} Б \xrightarrow{HNO_2}$

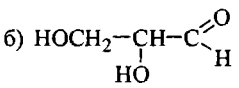
$\longrightarrow В \xrightarrow[Ni]{H_2} Г \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Д \xrightarrow{t^\circ} Е$

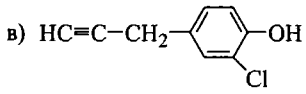
2. Осуществите следующие синтезы:
а) Пропилен ⟶ 5-Кетокапроновая кислота
б) Уксусная кислота ⟶ 2,5-Диметилгептадиен-2,5-он-4
в) Метанол ⟶ Пропионовый ангидрид
г) Метан ⟶ Метакриловая кислота
д) Уксусный альдегид ⟶ Бутандиол-2,3

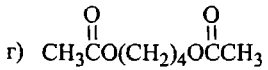
3. Исходя из ацетоуксусного или малонового эфира, получите:
а) 3-метилпентадион-2,4;
б) 4-фенилгептадион-2,6;
в) 2,5-диэтиладипиновой кислоты диэтиловый эфир;
г) фенилаланин;
д) α-нитромасляную кислоту;
е) бромсукцинимид.

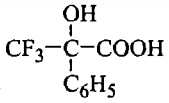
4. Предложите схему синтеза каждого из следующих соединений, используйте ретросинтетический анализ:

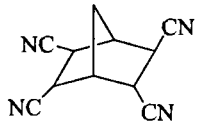
а) 

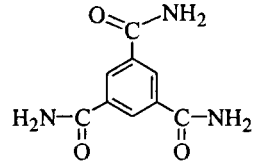
б) 

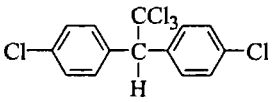
в) 

г) 

д) 

е) 

ж) 

з) 

XXIII. Углеводы

Углеводы (от «уголь» + «вода») — соединения, структура которых, как правило, выражается общей формулой $C_n(H_2O)_n$, где n больше или равно 4. К углеводам относятся такие распространенные в природе вещества, как различные сахара, крахмал, целлюлоза, декстрин, гликоген и др.

Углеводы широко распространены как в растительном, так и в животном мире. До 90% сухого вещества растений приходится на углеводы, в животных организмах — около 2% сухого вещества.

В растениях углеводы образуются в результате фотосинтеза из диоксида углерода и воды с участием солнечной энергии и хлорофилла [91, 92]:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{h\nu} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2$$

Организм животных и человека не способен синтезировать углеводы и удовлетворяет потребность в них с различными пищевыми продуктами растительного происхождения.

В небольшом объеме возможен биосинтез углеводов в живом организме, в основном за счет глюконеогенеза, но этих углеводов совершенно недостаточно для жизнедеятельности [91, 92].

Углеводы в зависимости от строения, величины молекул и физических, химических свойств подразделяют на моно-, олиго-, полисахариды.

Моносахариды (монозы) — многоатомные альдегидо- или кетоспирты, не способные гидролизоваться с образованием более простых молекул.

Олигосахариды содержат от двух (дисахариды) до десяти остатков моносахаридов и способны к гидролизу с образованием моноз. Они растворимы в воде, имеют кристаллическое строение, сладкий вкус.

Полисахариды состоят из десятков и более остатков моноз, при гидролизе распадаются до моносахаридов, нерастворимы в воде, безвкусны, не имеют ярко выраженного кристаллического строения.

23.1. Моносахариды

Моносахариды обычно имеют названия с суффиксом *-оза*, например, глюкоза, манноза, фруктоза и т. д. В составе названия может также присутствовать префикс *дезокси-*, что означает «без гидроксила».

По числу атомов кислорода моносахариды подразделяют на *тетрозы* (4 атома кислорода), *пентозы* (5 атомов кислорода), *гексозы* (6 атомов кислорода) и т. д. У большинства моноз количество атомов кислорода и углерода совпадают, но встречаются монозы, у которых атомов углерода больше, чем атомов кислорода. В таких случаях отдают предпочтение числу атомов кислорода, если в монозе атомы углерода, не связанные с гидроксильной группой, расположены в конце цепи, как, например, в соединении $CH_3–(CHOH)_4–CHO$. Его предпочитают называть не гексозой, а метилпентозой. Если в монозе атом углерода, не связанный с гидроксильной группой, располагается между атомами углерода, связанными с атомами кислорода, то за основу названия берется число атомов углерода и применяется префикс *дезокси-*. Например, соединение $CH_2OH–(CHOH)_2–CH_2–CHO$ называют дезоксипентозой. Наибольшее значение имеют пентозы и гексозы.

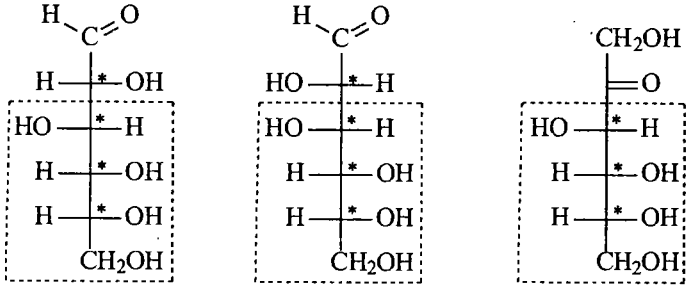
Монозы, содержащие альдегидную группу, называют *альдозами*, содержащие кетогруппу — *кетозами*. В сочетании с числом атомов кислорода, например, глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) относится к альдогексозам, фруктоза ($C_6H_{12}O_6$) — к кетогексозам.

23.1.1. Строение моносахаридов

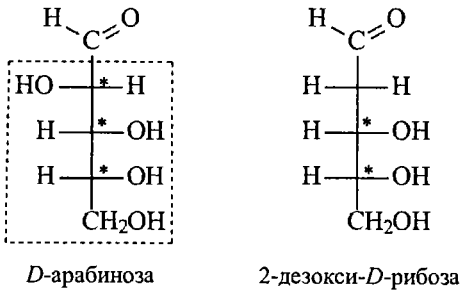
Открытые формулы, пространственные конфигурации моноз. Первые моносахариды, глюкоза и фруктоза,

были выделены в индивидуальном виде в конце XVIII века. Однако правильную формулу глюкозы, пятиатомного альдегидоспирта, предложили Р. Фиттиг и А. Байер только в 1870–1871 годах, хотя оставалось неясным, почему моносахариды идентичного состава имеют разные физико-химические свойства.

Это противоречие впервые объяснил Э. Фишер, который, используя стереохимические представления Вант-Гоффа, определил относительные конфигурации ряда моносахаридов (глюкозы, фруктозы, маннозы, арабинозы). Графическое изображение пространственных конфигураций моносахаридов в открытой форме, например, методом проекции формул Э. Фишера, имеет следующий вид:



D-глюкоза *D*-манноза *D*-фруктоза



D-арабиноза 2-дезокси-*D*-рибоза

Альдогексозы — глюкоза и манноза — имеют четыре асимметрических атома углерода, фруктоза и арабиноза — три. Общее число стереоизомеров (N) определяется соотношением

$$N = 2^n,$$

где n — число структурно неэквивалентных хиральных центров.

Таким образом, возможное число стереоизомерных альдогексоз достигает шестнадцати, то есть восьми энантиомерных пар, являющихся по отношению друг к другу диастереомерами.

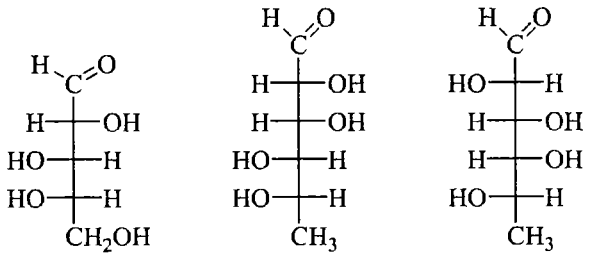
Э. Фишер предложил определять абсолютную конфигурацию, то есть принадлежность к *D*-ряду, сравнением конфигураций сахаров с конфигурацией 5-го атома углерода природной (правовращающей) глюкозы.

В 1906 году М. А. Розанов в качестве эталонов при определении абсолютной конфигурации сахаров предложил использовать правовращающий *D*(+)- и левовращающий *L*(–)-глицериновые альдегиды, которые оказались более удобными, чем глюкоза, стандартами.

Все шестнадцать альдогексоз в настоящее время известны, часть из них имеет природное происхождение, часть получена синтетически (все *L*-изомеры). Альдозы *D*-ряда, родоначальником которых является *D*-глицериновый альдегид, представлены на рис. 23.1.

В природе наиболее распространены моносахариды *D*-ряда: глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза, рибоза, 2-дезоксирибоза.

Из природных моносахаридов *L*-ряда известны арабиноза (свекла, вишневый клей), рамноза (растительные гликозиды), фукоза (пентозаны).



L-арабиноза *L*-рамноза *L*-фукоза

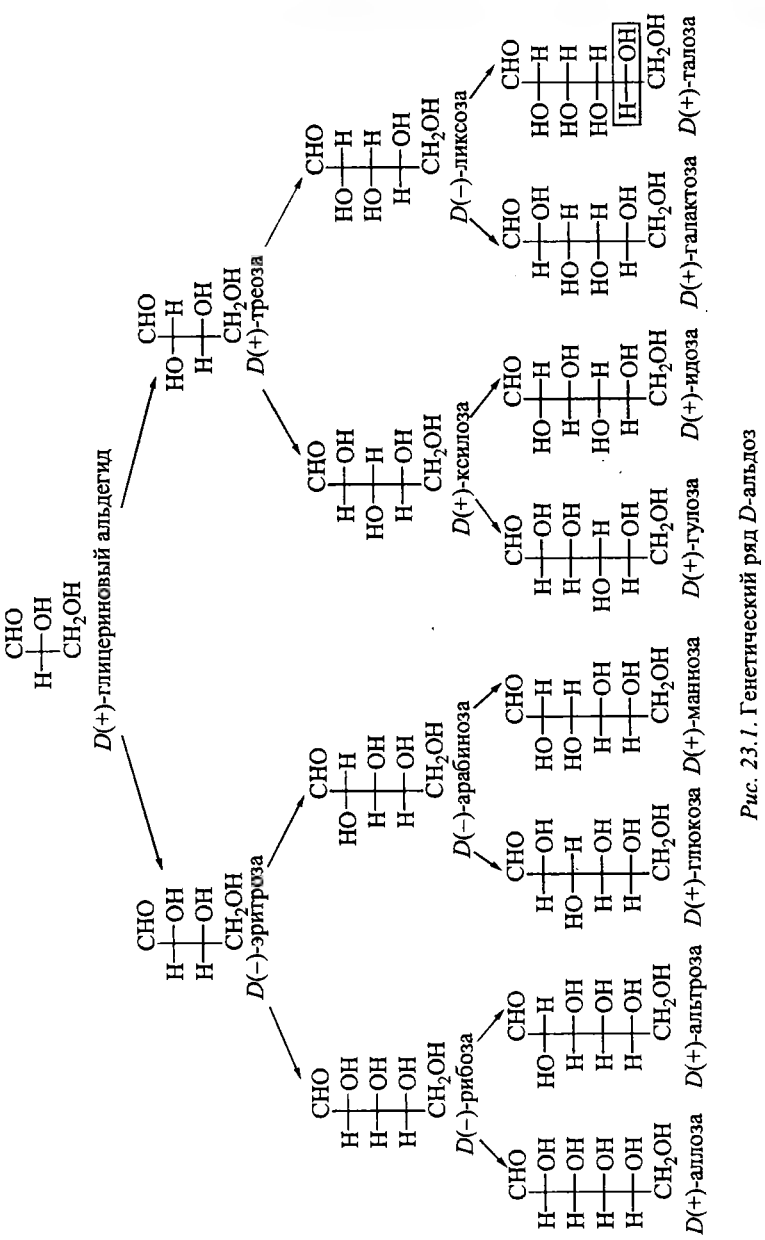
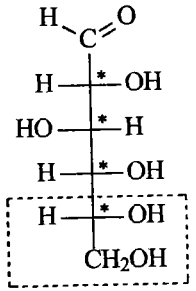
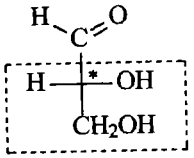


Рис. 23.1. Генетический ряд *D*-альдоз

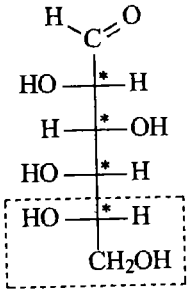
Таким образом, принадлежность монозы к *D*- или *L*-ряду определяется по конфигурации ее *последнего* (считая от альдегидной группы) *асимметрического атома углерода.*



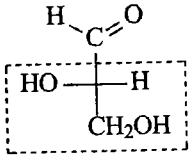
D-глюкоза



D(+)-глицериновый альдегид



L-глюкоза



L(−)-глицериновый альдегид

Как отмечалось ранее (раздел 3.2.2), в проекционной формуле молекулы правовращающего *D*(+)-глицеринового альдегида гидроксил расположен справа, в левовращающем *L*(−) — слева от вертикальной линии, соединяющей атомы углерода.

Сравнение *D*-глюкозы и ее энантиомера, *L*-глюкозы, показывает, что *для перехода от моносахарида D-ряда к его энантиомеру L-ряда необходимо обращение конфигурации всех асимметрических углеродных атомов.*

Циклические формы моносахаридов. Хотя открытые формулы строения моносахаридов, предложенные Р. Фит-

тигом и А. Байером и доказанные Э. Фишером, хорошо объясняли многие реакции моносахаридов, однако стали накапливаться факты, которые на основании этих формул не получали объяснения.

Альдозы, например, глюкоза, вопреки тому, что можно ожидать на основании присутствия в молекуле альдегидной группы, не дают окрашивания с фуксинсернистой кислотой, не образуют продукта присоединения с $NaHSO_3$, хотя вступают во многие реакции, характерные для альдегидов (окисление, присоединение HCN и др.).

При растворении моносахаридов в воде наблюдается явление *мутаротации* — изменение удельного вращения.

Алкилированием глюкозы диметилсульфатом было доказано наличие в ней пяти гидроксильных групп, как это следует из открытой формы, а в реакцию алкилирования глюкозы спиртом в присутствии сухого хлористого водорода вовлекается только один из имеющихся в молекуле гидроксилов (с образованием алкилглюкозидов), то есть только одна из пяти гидроксильных групп обладает повышенной реакционной способностью.

Эти противоречия открытым формулам Фишера можно объяснить, если принять, что истинное строение моносахаридов не отражается открытыми формулами и они являются таутомерными смесями открытой и циклической форм с преобладанием последних. Так, в растворе глюкозы содержится около 0,024% открытой, альдегидной формы, в растворе рибозы — 8,5% альдегидной формы. Кетозы содержат открытую форму в большей степени, чем альдозы.

Впервые предположение о внутримолекулярном присоединении гидроксильной группы по карбонильной группе глюкозы с образованием трехчленного этиленоксидного цикла сделал в 1870 году А. Колли, позже Б. Толленс (1883) предложил формулу с пятичленным кольцом, но только У. Хеуорс в 1925–1930 годах экспериментально определил размер цикла для некоторых моносахаридов. Хеуорс предложил называть моносахариды с пятичленным циклом фу-

ранозами, а с шестичленным — пиранозами, рассматривая их как производные фурана и пирана соответственно.

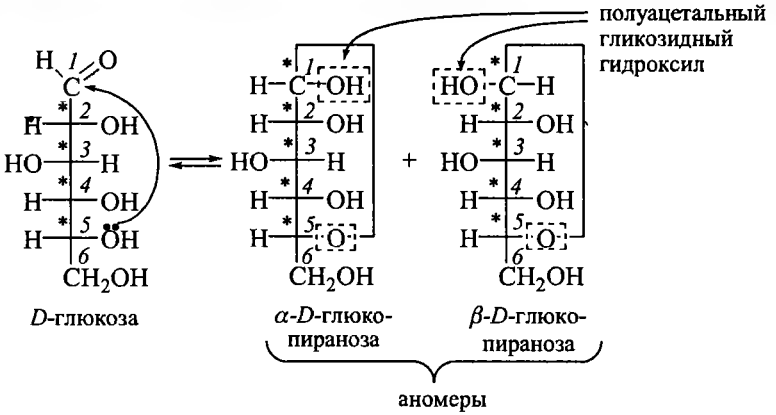
фуран пиран

Номенклатура циклических форм моноз включает название моносахарида и размер цикла, например, D-глюкопираноза.

Способы изображения циклических форм моносахаридов. Графическое изображение циклических форм вызывает определенные трудности. Самый простой способ, с помощью проекционных формул Фишера, предполагает трансформацию проекционной формулы открытой формы монозы в циклическую и применение изогнутой линии для изображения химических связей, образуемых атомом кислорода, входящим в цикл.

Пример 1. Изобразить проекционную формулу *D*-глюкопиранозы. Шестичленный цикл образуется в результате присоединения гидроксила при C_5 к карбонильной группе.

Образование циклического полуацеталя приводит к трансформации атома углерода альдегидной группы в *новый*, пятый хиральный центр, в результате чего образуются два *диастереомера*, которые различаются конфигурацией только этого C_1 атома и называются *α-* и *β-аномерами*. У *α*-аномера полуацетальный гидроксил при атоме C_1, называемый *гликозидным*, расположен по горизонтали по ту же сторону от линии, изображающей в формуле углеродную цепь, что и атом кислорода, связанный с углеродным атомом, который определяет *D-* или *L*-конфигурацию данного моносахарида (например, C_5 у глюкозы). У *β*-аномера указанные группы расположены по горизонтали по разные стороны углеродной цепи.



Перспективные формулы Хеуорса. Недостатки проекционных формул Фишера очевидны и связаны, во-первых, с неестественным изображением связи, образуемой атомом кислорода в цикле; во-вторых, с далеким от наглядности и действительной геометрии изображением циклической формы моносахаридов. Хеуорс предложил изображать циклические формы моносахаридов в виде плоских шести- и пятичленных колец.

Алгоритм построения формул Хеуорса следующий:

1) написать структуру открытой формы монозы и пронумеровать атомы углерода, начиная с карбонильного для альдозы или с ближайшего к карбонильной группе конца к нему для кетозы;

2) написать проекционную формулу Фишера для циклической формы;

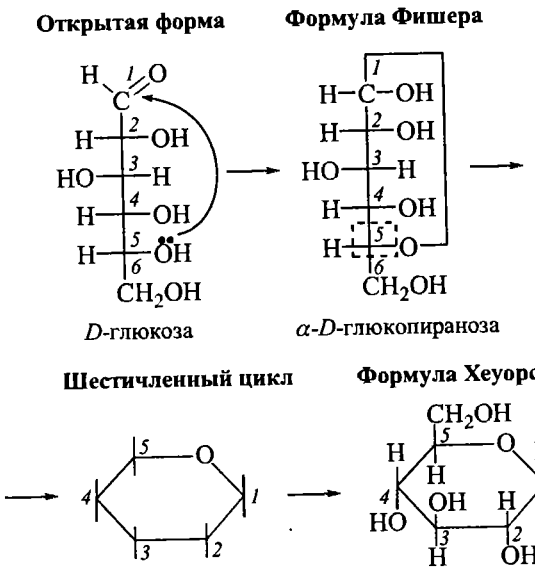
3) нарисовать необходимое кольцо с кислородным атомом гетероцикла в правом верхнем углу (обычно) и пронумеровать атомы углерода цикла по часовой стрелке (обычно);

4) заместители, находящиеся справа от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера, располагают снизу от плоскости цикла, находящиеся слева — сверху от плоскости цикла;

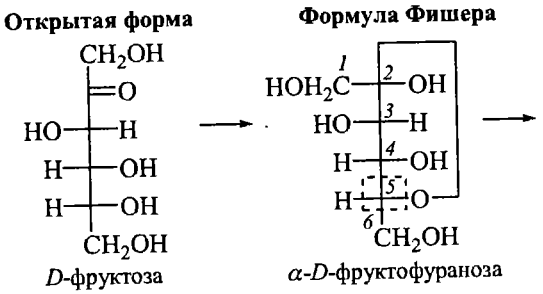
5) исключение составляют заместители при асимметрическом атоме углерода, гидроксил которого образует цикл:

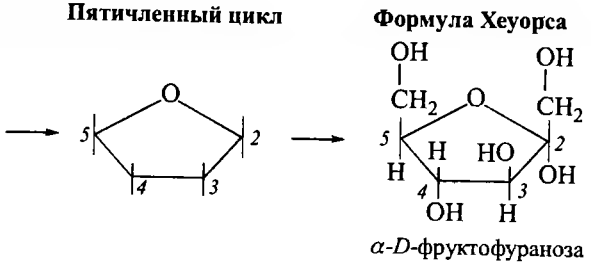
у такого углерода заместители, находящиеся справа от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера, располагают, наоборот, сверху от плоскости цикла, а слева, соответственно, — снизу от плоскости цикла (см. раздел 3.2.2).

Пример 2. Изобразить формулу Хеуорса для α-*D*-глюкопиранозы.

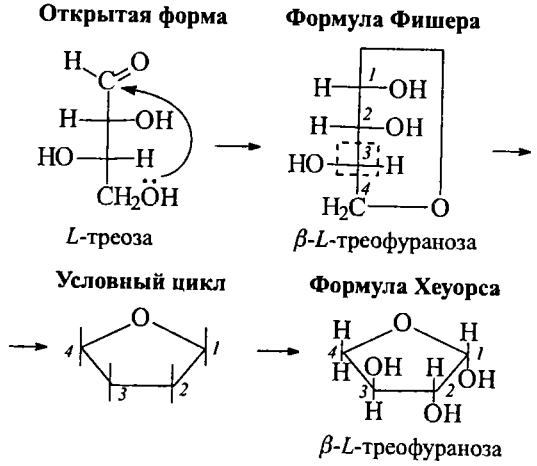


Пример 3. Изобразить формулу Хеуорса для α-*D*-фруктофуранозы.

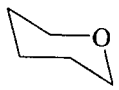




Пример 4. Изобразить формулу Хеуорса для β-*L*-треофуранозы.

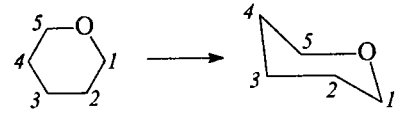


Конформации моносахаридов. Формулы Хеуорса, несмотря на преимущества по сравнению с формулами Фишера, все-таки не отражают истинного пространственного строения циклических форм моносахаридов. Если пятичленный цикл близок к плоской форме и формулы Хеуорса достаточно удовлетворительно описывают строение фураноз, то пиранозы имеют в основном конформацию «кресло».

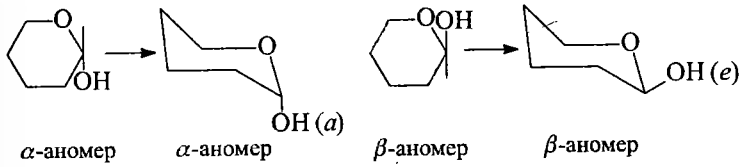


Переход от формулы Хеуорса к конформации кресла пиранозы осуществляют по следующему алгоритму:

1) плоский цикл Хеуорса превращают в форму кресла с атомом кислорода гетероциклического кольца в правом верхнем углу (обычно);

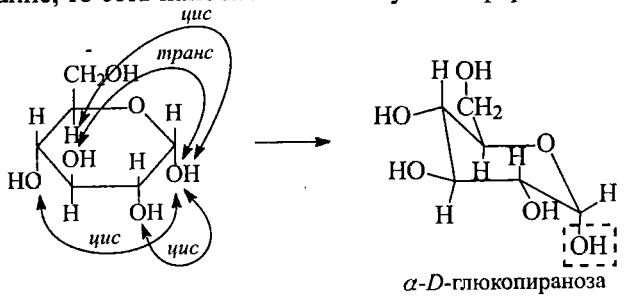


2) α-аномер изображают размещением гликозидного гидроксила в аксиальном (*a*) положении, β-аномер — OH в экваториальном (*e*) положении;



3) заместители, находящиеся в *цис*- или *транс*-положении по отношению к гликозидному гидроксилу, занимают, соответственно, экваториальное или аксиальное положение.

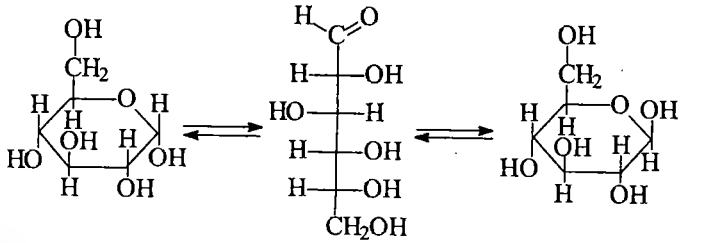
Таким образом, в кресловидной конформации α-*D*-глюкопиранозы все заместители, за исключением гликозидного гидроксила, занимают экваториальные положения, обеспечивая тем самым минимально возможное межатомное отталкивание, то есть наиболее стабильную конформацию.



Таутомерия моносахаридов. Большинство пентоз и гексоз в качестве циклических форм образуют пиранозы. Фуранозы характерны для тетроз (единственно возможные циклические формы), фруктозы, альдопентоз (до 25% наряду с пиранозами).

В кристаллическом состоянии моносахариды имеют строение циклических полуацеталей. Так, глюкоза кристаллизуется из воды в виде α-*D*(+)-глюкопиранозы с $[\alpha]_D^{20}$ = = +112° и температурой плавления 146 °С, а из пиридина — в виде β-*D*(+)-глюкопиранозы с $[\alpha]_D^{20}$ = +19° и температурой плавления 149 °С.

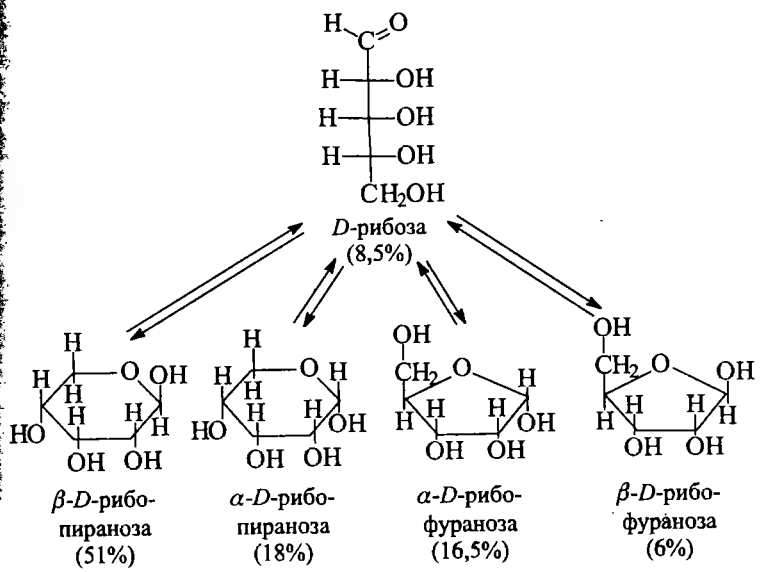
В водных растворах моносахариды существуют в виде таутомерной смеси открытой и циклической форм (кольчато-цепная таутомерия). При растворении любого из индивидуальных аномеров происходит его превращение в другой аномер вплоть до достижения равновесного состояния, после чего соотношение таутомеров остается постоянным.



α-*D*(+)-глюкопираноза (~36%) — *D*(+)-глюкоза (0,024%) — β-*D*(+)-глюкопираноза (~64%)

Это взаимопревращение аномеров проявляет себя при растворении в воде α-*D*-глюкопиранозы или β-*D*-глюкопиранозы как медленное изменение оптического вращения, пока в обоих случаях оно не достигнет величины +53°. Это явление называется *мутаротацией*. Равновесная смесь таутомеров, имеющая оптическое вращение +53°, состоит из 36% α-аномера, 64% β-аномера и следовых количеств (0,024%) альдегидной (открытой) формы.

Содержание глюкофураноз в таутомерной смеси ничтожно мало. Еще более сложной таутомерной смесью является раствор рибозы.



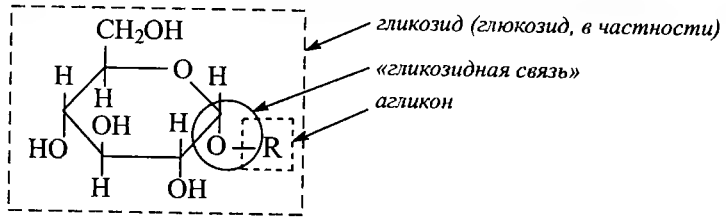
D-рибоза (8,5%)

β-*D*-рибопираноза (51%) — α-*D*-рибопираноза (18%) — α-*D*-рибофураноза (16,5%) — β-*D*-рибофураноза (6%)

Малая концентрация альдегидной формы объясняет инертность альдоз к фуксинсернистой кислоте и бисульфиту натрия $NaHSO_3$, о которой говорилось выше. Повышенной реакционной способностью обладает полуацетальный гидроксил. Таким образом, все особенности свойств моносахаридов объясняются их пребыванием в основном в циклической форме и кольчато-цепной таутомерией.

23.1.2. Гликозиды

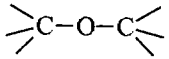
Как отмечалось ранее (глава XIX), полуацетали и полукетали легко могут быть превращены, соответственно, в ацетали и кетали. Циклические формы моносахаридов, будучи полуацеталями и полукеталями, также способны превращаться в ацетали и кетали в результате образования эфиров по полуацетальному гидроксилу.



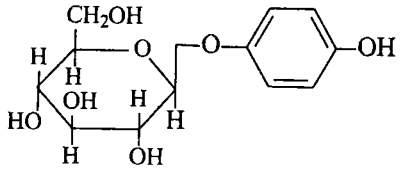
O-α-гликозид

Ацетали и кетали моносахаридов называют *гликозидами*. Гликозид глюкозы называют *глюкозидом*, фруктозы — *фруктозидом*, маннозы — *маннозидом* и т. д.

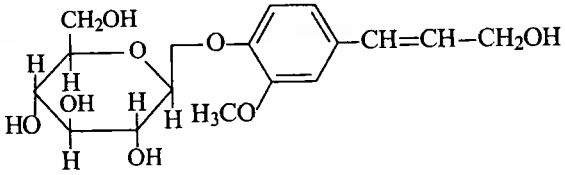
Несахарный фрагмент гликозида называют *агликоном*. Если агликон связан с остатком сахара через атом кислорода, то такой гликозид называют O-гликозидом, если через атом азота — N-гликозидом.

Группа  между агликоном и моносахаридом называется «гликозидной связью».

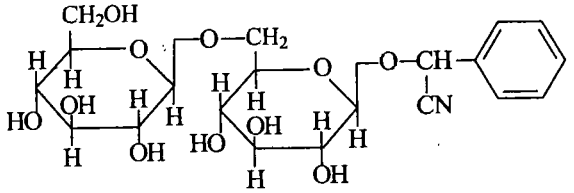
В природе, особенно в растительном мире, O-гликозиды широко распространены. В качестве сахарного остатка встречаются β-*D*-глюкопираноза (чаще всего), *L*-рамноза, *D*-рибоза, *D*-арабиноза, *D*-манноза, *D*-галактоза и др. В качестве агликонов могут выступать самые разнообразные фрагменты — остатки фенолов (арбутин, кониферин), цианогидрина ароматического альдегида (амигдалин), замещенного арильного радикала (ванилин-β-*D*-глюкозид), флавоноидов (кверцитрин, пеонин) и т. д.



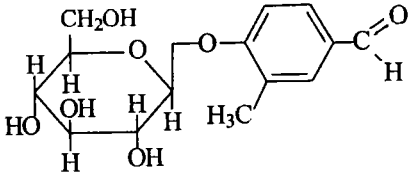
арбутин (толокнянка, брусника)



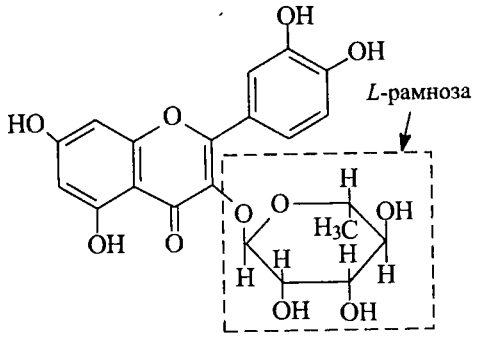
кониферин (спаржа, хвойные)



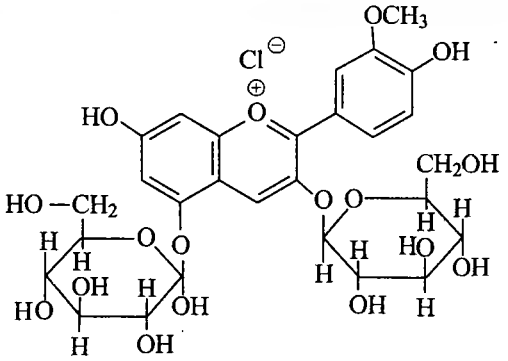
амигдалин (косточки персиков, слив, абрикосов, яблок, груш, ядра горького миндаля и т. д.)



ванилин-β-*D*-глюкозид (ваниль)



кверцитрин (анютины глазки, роза, чай, хмель, дуб)



пеонин (темно-красные пионы)

О-Гликозиды *не способны к таутомерным превращениям*, а потому, в отличие от полуацеталей или полукеталей, *не проявляют мутаротации*. Как полные ацетали или кетали они устойчивы к гидролизу в нейтральной и щелочной средах.

Гидролиз О-гликозидов возможен в кислой среде или в присутствии ферментов. Фермент *эмульсин*, содержащийся в миндале, *вызывает расщепление исключительно β-гликозидов*, а фермент *мальтаза*, содержащийся в дрожжах, *расщепляет только α-гликозиды*.

В ***N-гликозидах*** агликон связан с моносахаридом через атом азота. К наиболее важным N-гликозидам относятся *нуклеозиды*, в состав которых входят фрагменты рибозы, дезоксирибозы и гетероциклических аминов. Нуклеозиды являются компонентами нуклеиновых кислот (см. главу XXVI).

23.1.3. Химические свойства моносахаридов

Несмотря на малое содержание открытых форм в таутомерной смеси, моносахариды вступают в химические реакции, характерные как для альдегидов, кетонов, так и для циклических полуацеталей. Кроме того, для обеих таутомерных форм характерны реакции многоатомных спиртов.

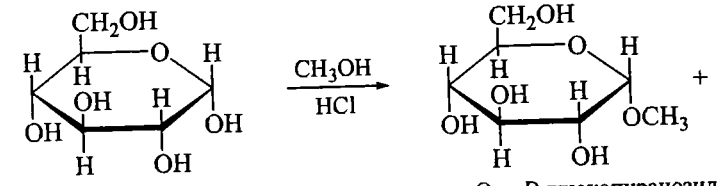
23.1.3.1. Реакции по гидроксильной группе

Моносахаридам свойственны все реакции по гидроксильной группе, присущие многоатомным спиртам, причем взаимодействует при этом циклическая форма как преобладающая в таутомерной смеси.

Наряду с взаимодействием с гидроксидами $Me(OH)_2$, где Me = Cu, Ba, Ca, важное значение имеют реакции алкилирования и ацилирования.

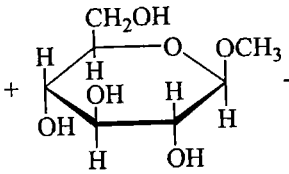
Алкилирование. Результат взаимодействия зависит от природы алкилирующего агента и условий реакции.

Метанол в присутствии сухого HCl метилирует только полуацетальный или полукетальный гидроксил, образуя смесь α- и β-метилгликозидов (в частности, глюкопиранозидов):

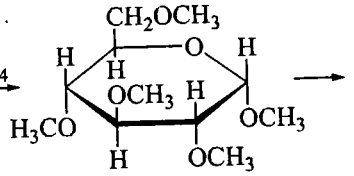


α-D-глюкопираноза

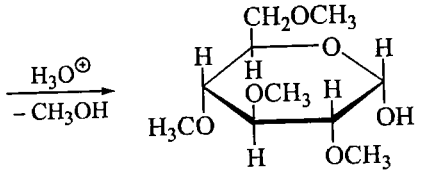
метил-О-*α-D*-глюкопиранозид



метил-О-*β-D*-глюкопиранозид



метил-О-2,3,4,5-тетраметил-*α-D*-глюкопиранозид

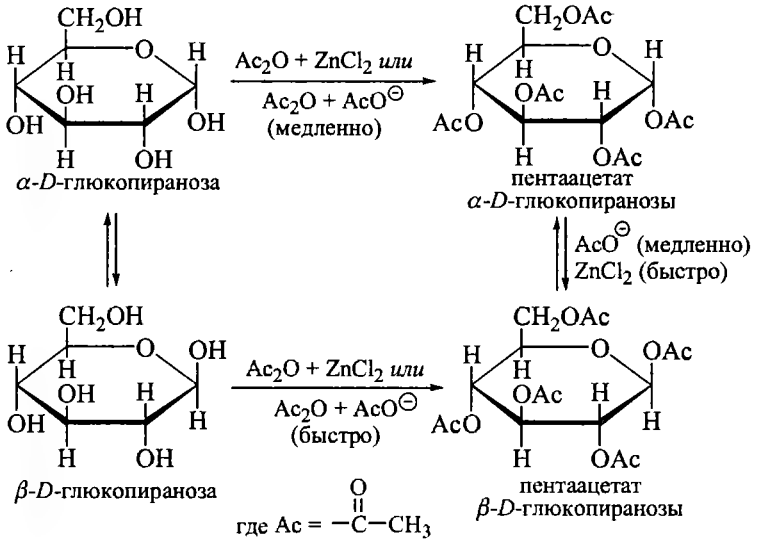


2,3,4,5-тетраметил-*α-D*-глюкопираноза

Алкилирование остальных гидроксильных групп удается осуществить только действием сильных алкилирующих средств, например, диметилсульфата $(CH_3)_2SO_4$ и щелочи или иодистого метила CH_3I и оксида серебра.

Гидролиз пентаметилпроизводного разбавленной кислотой идет только по гликозидному (ацетальному) фрагменту с образованием тетраметилированного продукта. Структура этого продукта позволяет определить размер цикла в циклической форме моносахарида.

Ацилирование. Моносахариды легко этерифицируются с образованием сложных эфиров. Ацилирование обычно осуществляют избытком уксусного ангидрида в присутствии кислотных (H_2SO_4, $ZnCl_2$) или основных (CH_3COONa) катализаторов. Соотношение между α- и β-аномерными пентаацетатами можно регулировать, меняя условия реакции.



При повышенных температурах в результате взаимопревращений α- и β-ацетатов образуется смесь, состоящая на 90% из α- и на 10% из β-аномеров. При 0 °С образуется

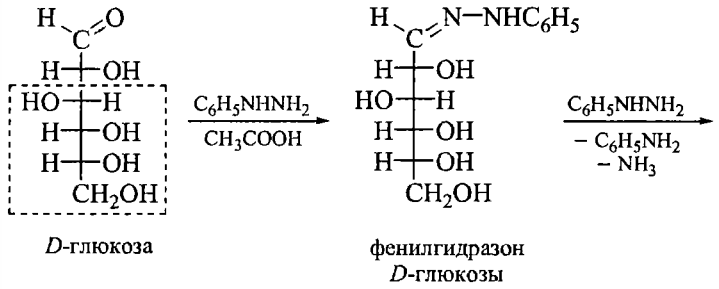
в основном β-аномер. Удаляют ацильную группу кислотным или основным гидролизом или специальными методами. Реакции ацилирования применяют в химии углеводов, например, для защиты гидроксильных групп.

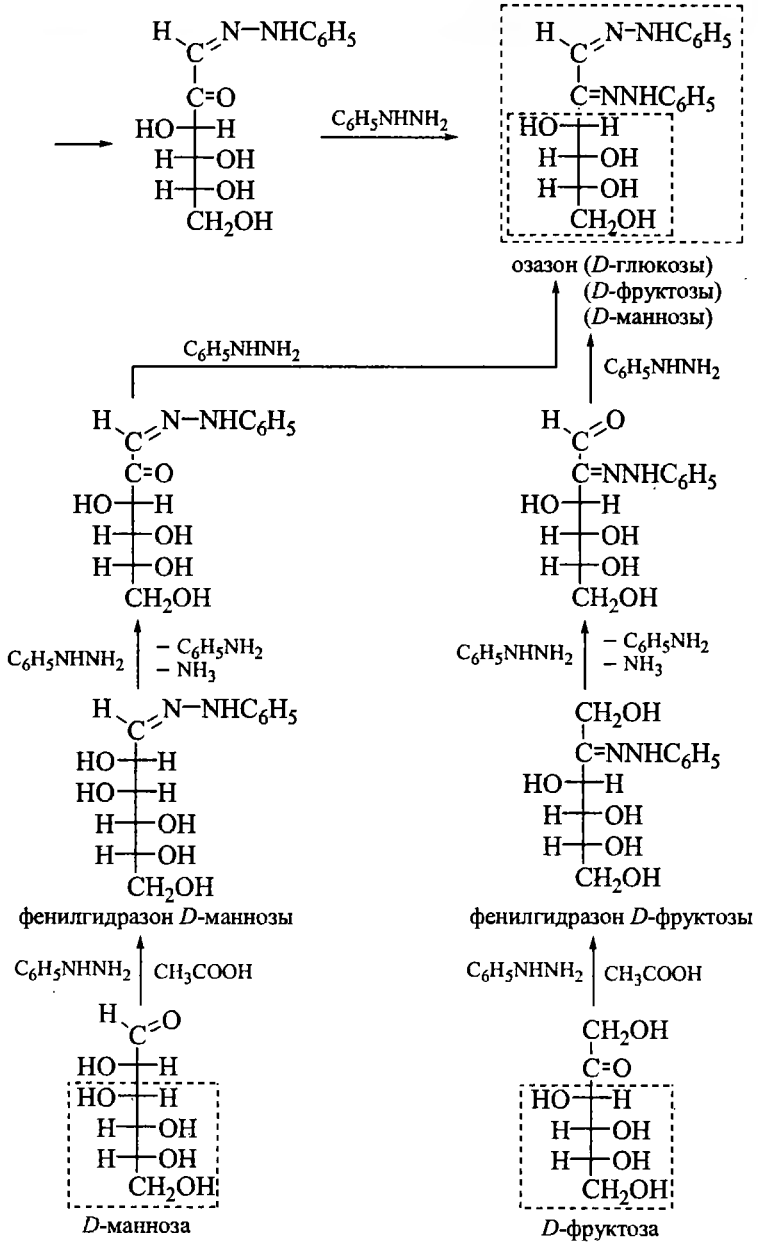
23.1.3.2. Реакции по карбонильной группе

Хотя в равновесной смеси таутомеров в растворе содержание открытой формы моносахаридов мало, тем не менее этого достаточно для протекания большинства реакций, типичных для карбонильной группы, вследствие восполнения убыли этой формы за счет таутомерного превращения. Так, моносахариды реагируют с фенилгидразином, гидроксиламином, синильной кислотой и т. д.

Реакции моносахаридов с фенилгидразином сыграли в истории химии углеводов огромную роль как один из эффективных методов установления абсолютной конфигурации моноз, предложенный и широко использованный Э. Фишером (1887).

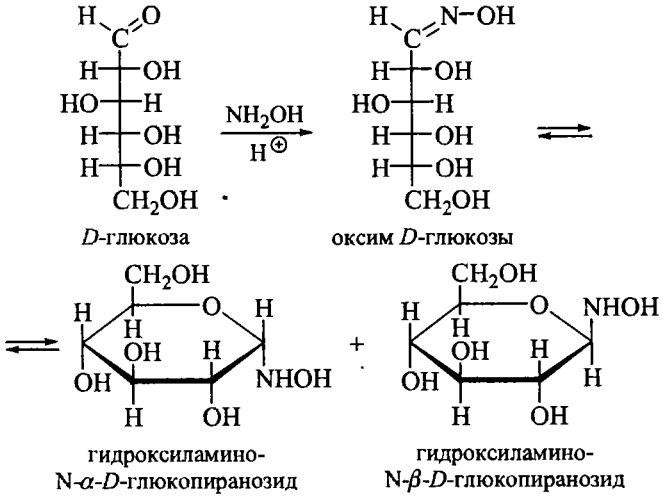
В результате взаимодействия *D*-глюкозы с избытком фенилгидразина сначала образуется обычный фенилгидразон, который дегидрируется второй молекулой фенилгидразина, превращающейся при этом в аммиак и анилин с формированием второй карбонильной группы. Последующая реакция третьей молекулы фенилгидразина приводит к *бис*-фенилгидразону, или озазону. Тот же самый озазон образуется из *D*-фруктозы и *D*-маннозы.



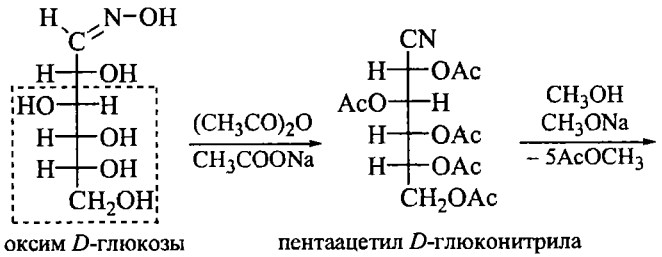


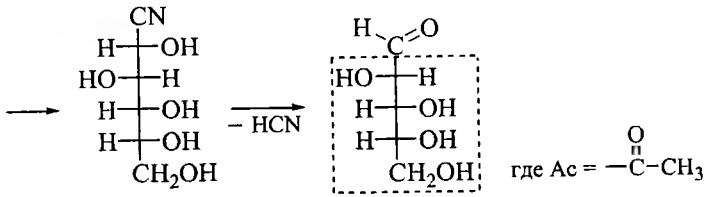
Образование одного и того же озазона из этих трех моносахаридов указывает на одинаковую конфигурацию атомов C_3, C_4, C_5 в их молекулах. Диастереомеры с несколькими асимметрическими атомами углерода, отличающиеся конфигурацией только одного углерода (в данном случае — C_2), называют *эпимерами*. Таким образом, *D*-глюкоза, *D*-фруктоза и *D*-манноза составляют эпимерную триаду по признаку общности конфигурации атомов C_3, C_4, C_5.

Реакции моносахаридов с гидроксиламином идут обычным образом. Оксимы моносахаридов, по аналогии с самими моносахаридами, в растворах образуют таутомерные циклические α- и β-формы.



Эта реакция интересна тем, что на ней основан один из способов укорочения цепи углеводов (Воль, 1893):

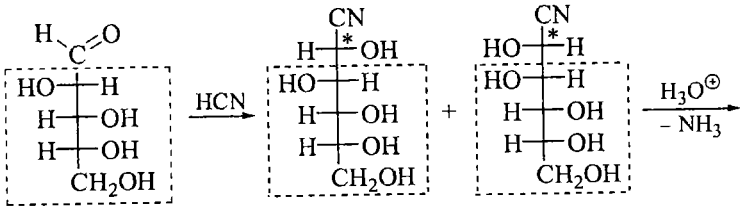




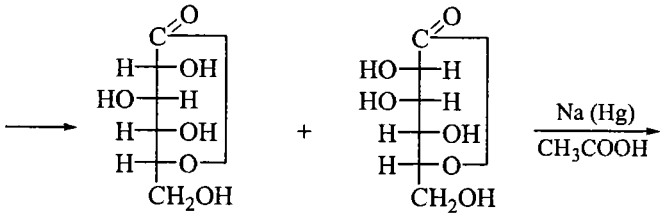
D-арабиноза

Дегидратация оксима при действии уксусного ангидрида сопровождается одновременным ацилированием всех гидроксигрупп. В результате последующей переэтерификации с образованием метилацетата и одновременного отщепления HCN образуется альдоза с углеродной цепью, укороченной по сравнению с исходной на один атом углерода, в нашем примере — *D*-арабиноза. Эта реакция подтверждает одинаковые конфигурации атомов C_3, C_4, C_5 в *D*-глюкозе и атомов C_2, C_3, C_4 в *D*-арабинозе.

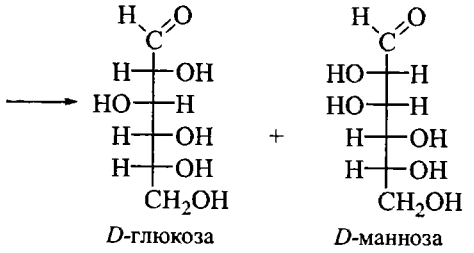
Реакция с синильной кислотой. Моносахариды легко присоединяют синильную кислоту, но в результате образуется новый хиральный центр, что приводит к возникновению двух диастереомерных нитрилов, которые в результате гидролиза образуют лактоны. Восстановлением последних амальгамой натрия в слабокислой среде получают смесь двух диастереомерных альдоз — эпимеры *D*-глюкозу и *D*-маннозу. Этот метод удлинения цепи альдоз, предложенный Килиани, Э. Фишер использовал для синтеза гептоз, октоз, ноноз.



D-арабиноза *D*-глюконитрил *D*-маннонитрил



D-глюконовой кислоты *D*-манноновой кислоты



D-глюкоза *D*-манноза

23.1.3.3. Реакции окисления и восстановления

Окисление моносахаридов можно осуществить различными по силе окислителями, которые, соответственно этому, дают разные продукты окисления.

Альдозы окисляются до *альдоновых* (или *гликоновых*) кислот в мягких условиях такими слабыми окислителями, как:

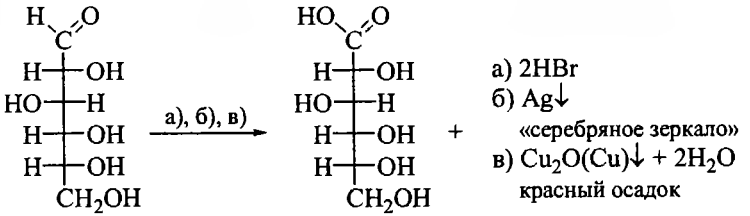
а) бромная вода Br_2/H_2O

б) реактив Толленса: $AgNO_3 + NaOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O +$ $+ NaNO_3$

$$Ag_2O + NH_3 \xrightarrow{H_2O} Ag(NH_3)_2^{\oplus} + {}^{\ominus}OH$$

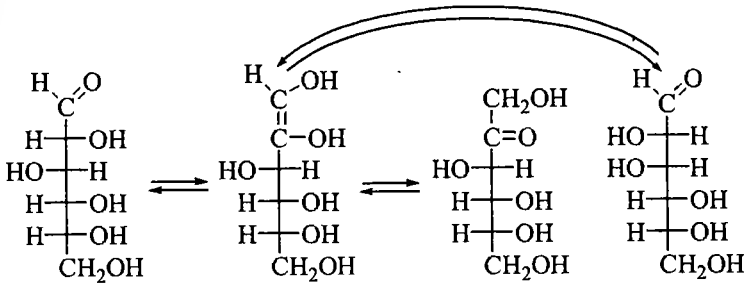
в) раствор Фелинга: $CuSO_4 + NaOH +$ $+ KOOC–CHOHCHOHCOONa$

K, Na соль винной кислоты



D-глюкоза *D*-глюконовая кислота

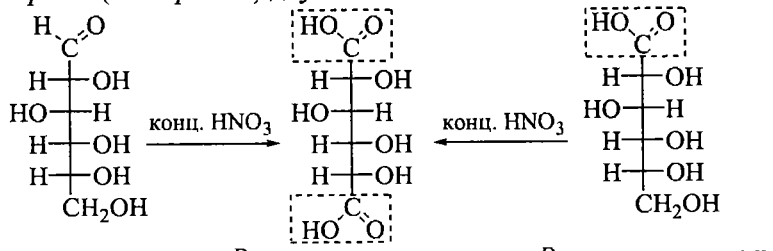
Фруктоза дает положительную реакцию с реактивом Толленса, хотя в ней отсутствует альдегидная группа, так как *в слабощелочной среде осуществляется эпимеризация*, то есть образование таутомерной смеси фруктозы, глюкозы и маннозы. Именно последние и реагируют с реактивом Толленса.



D-глюкоза енольная форма *D*-фруктоза *D*-манноза

Реакцию эпимеризации (де Брюин и ван Экенштайн, 1897) необходимо иметь в виду при осуществлении реакций моносахаридов в слабощелочной среде.

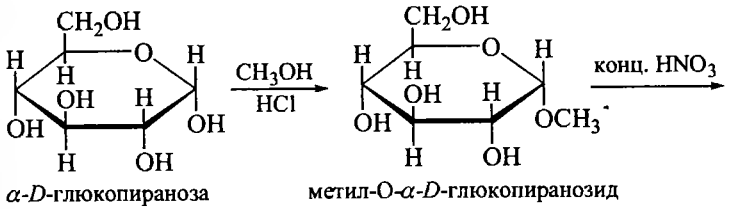
Сильные окислители, например, конц. HNO_3, окисляют оба концевых атома углерода альдозы с образованием *сахарных* (*гликаровых*) двухосновных кислот:



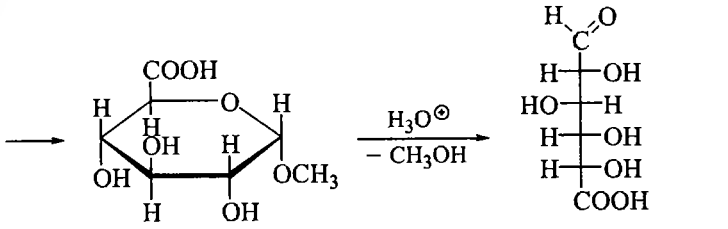
D-глюкоза *D*-глюкосахарная кислота *D*-глюконовая кислота

Можно осуществить окисление моносахаридов с сохранением альдегидной группы и образованием альдегидокарбоновых кислот, которые называют *уроновыми*. Для такого окисления необходимо предварительно защитить альдегидную группу, например, получив предварительно О-гликозид (ацеталь); после окисления защитная группа удаляется.

Пример синтеза *D*-глюкуроновой кислоты из *D*-глюкозы приводится ниже.



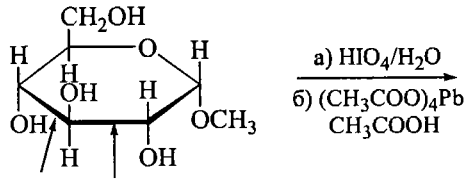
α-*D*-глюкопираноза метил-О-*α*-*D*-глюкопиранозид



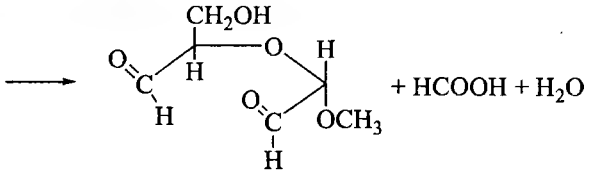
метил-О-*α*-*D*-глюкуронид *D*-глюкуроновая кислота

В щелочной среде окисление обычно идет с разрывом С–С связи и образованием продуктов окисления с меньшей длиной углеродной цепи.

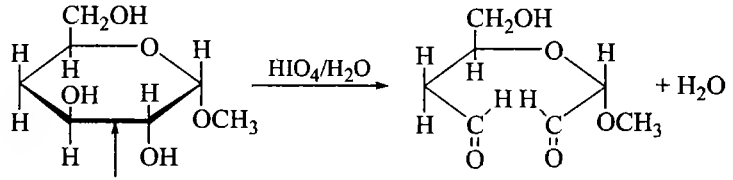
Расщепление углеводов осуществляют также действием периодат-иона $IO_4^⊖$ или тетраацетата свинца $(CH_3COO)_4Pb$ — специфических реагентов на *α*-гликольную группировку.



метил-О-α-*D*-глюкопиранозид



Две гликольные группы — два места окисления



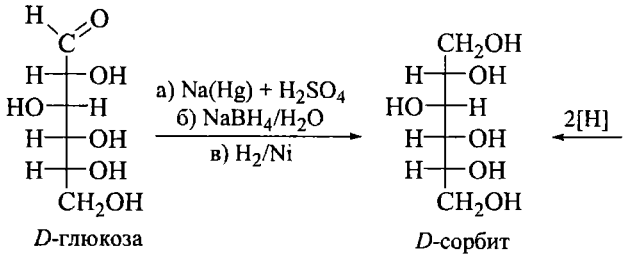
метил-О-4-дезокси-α-*D*-глюкопиранозид

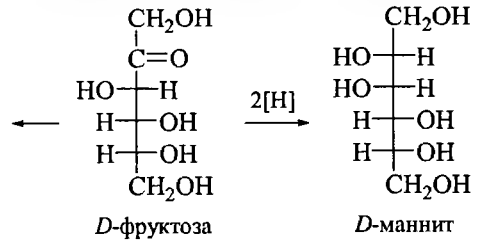
Одна гликольная группа — одно место окисления

Анализ продуктов окисления позволяет установить строение моносахаридов.

Восстановление моносахаридов амальгамой натрия в разбавленной H_2SO_4, $NaBH_4$ в воде или каталитически водородом над Ni, Pt, Pd идет легко, с образованием многоатомных спиртов.

Глюкоза при восстановлении дает сорбит, фруктоза — смесь сорбита и маннита, манноза — маннит, арабиноза и рибоза — арабит и рибит соответственно. В природе в свободном и связанном состояниях встречаются *D*-арабит, *D*-сорбит, *D*-маннит и др. Такие многоатомные спирты используются больными сахарным диабетом как заменители сахарозы.



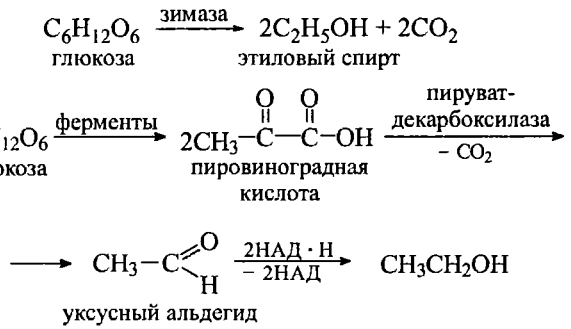


23.1.3.4. Брожение моносахаридов

Отличительным свойством моносахаридов является их способность вступать в анаэробное (без доступа кислорода) расщепление под влиянием микроорганизмов или выделенных из них ферментов. Такие процессы называются брожением.

Характер продуктов брожения зависит от типа микроорганизма, условий, при которых оно осуществляется (pH, наличие или отсутствие кислорода, природа субстрата и т. д.).

Спиртовое брожение — это расщепление глюкозы в анаэробных условиях смесью ферментов, *зимазой*, которую выделяют дрожжевые грибки. В результате анаэробного ферментативного расщепления глюкоза превращается в пировиноградную кислоту, которая декарбоксилируется пируватдекарбоксилазой. Образующийся при этом уксусный альдегид восстанавливается до этанола восстановленным никотинамидадениндинуклеотидом (НАД · Н), входящим в состав фермента алкогольдегидрогеназы.

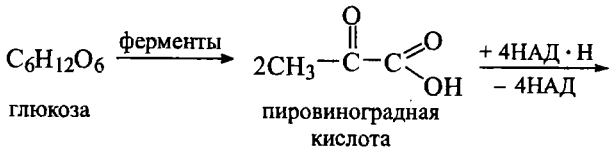


Уксуснокислое брожение. Если брожение осуществляется в присутствии кислорода, то в качестве основного продукта получают уксусную кислоту. В атмосфере воздуха возникающий в процессе брожения спирт окисляется кислородом при катализе *алкогольоксидазой*, выделяемой уксуснокислыми бактериями (Acetobacter).

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{алкоголь-оксидаза}]{O_2} CH_3COOH + H_2O_2$$

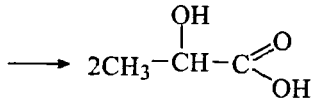
Таким образом получают «винный уксус» (пищевую уксусную кислоту) специально, но этот процесс ответственен также за «прокисание» вина при нарушении технологии спиртового брожения и при негерметичном хранении неокрепшего вина.

Молочнокислое брожение. Известны два вида молочнокислого брожения. При ферментативном брожении под действием Lactobacillus delbruckii пировиноградная кислота, возникающая в этом случае, восстанавливается до молочной с помощью НАД · Н.



глюкоза

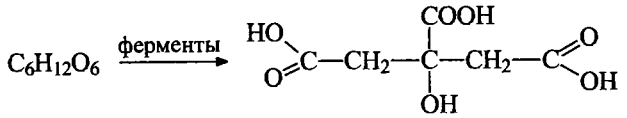
пировиноградная кислота



молочная кислота

Этот процесс реализуется в производстве молочной кислоты, кисломолочных продуктов, хлеба, при силосовании кормов в сельском хозяйстве. В ином варианте ферментативного брожения (Bacterium lactis aerogenes) образуются молочная кислота, уксусная кислота, этиловый спирт, CO_2 и некоторые другие соединения. Такое брожение идет при квашении плодов и овощей.

Лимоннокислое брожение глюкозы можно осуществить под действием Aspergillus niger, Citromyces pfefferianus, Citromyces graber. В присутствии первого доля превращения глюкозы в лимонную кислоту достигает 90%.



глюкоза

лимонная кислота

Пищевую лимонную кислоту получают в основном микробиологическим путем с помощью плесневых грибков двух последних видов.

В заключение отметим, что известны и другие типы брожения, например, ацетон-бутиловое, маслянокислое, пропионовокислое и др. Более подробно процессы брожения описаны в [41, 42].

23.2. Олигосахариды

Олигосахариды образуются в результате формирования простой эфирной связи за счет гликозидного гидроксила одного моносахарида и гидроксильной группы другого моносахарида. Последняя чаще всего локализована при C_4, но возможно и при C_1, C_2, C_3, C_6.

Если один из концевых фрагментов моносахарида *содержит полуацетальный (гликозидный) гидроксил*, то такой олигосахарид называют *восстанавливающим*, поскольку в этом случае возможно окисление до карбоновой кислоты или ее внутреннего эфира — лактона, если нет — *невосстанавливающим*. Из олигосахаридов наиболее распространенными и важными являются дисахариды. Некоторые дисахариды представлены в табл. 23-1.

Сахароза и ***трегалоза*** являются *невосстанавливающими дисахаридами*, так как у них отсутствует гликозидный гидроксил и по этой причине они не могут переходить в открытую форму. Химические свойства невосстанавливающих дисахаридов сочетают реакции по гидроксильной группе

(образование простых и сложных эфиров) и кислотнокатализируемый гидролиз по гликозидной эфирной связи до моносахаридов. С реактивом Толленса и раствором Фелинга сахароза и трегалоза не реагируют, то есть не восстанавливают $Ag^{\oplus}$ и Cu^{2+}, что подтверждает их принадлежность к невосстанавливающим дисахаридам.

Мальтоза, целлобиоза, лактоза относятся к *восстанавливающим дисахаридам*, так как они имеют один гликозидный гидроксил. В результате в растворах они способны к мутаротации, равновесным превращениям α- и β-аномеров через открытую форму по аналогии с моносахаридами. Таутомерные превращения мальтозы иллюстрируют особенности строения восстанавливающих дисахаридов.

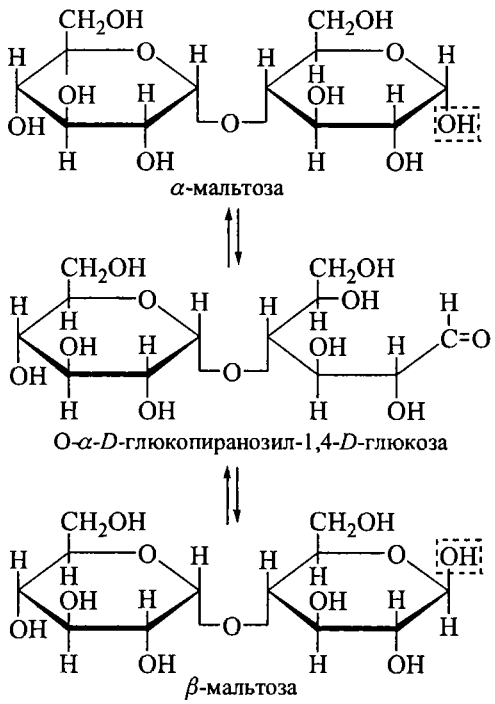
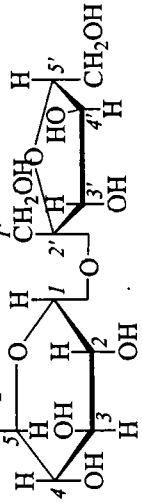
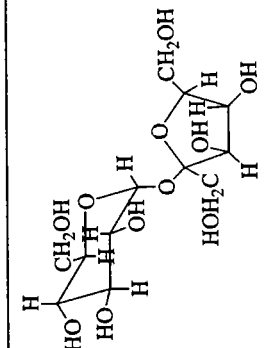
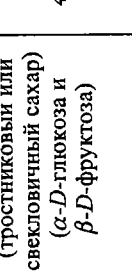
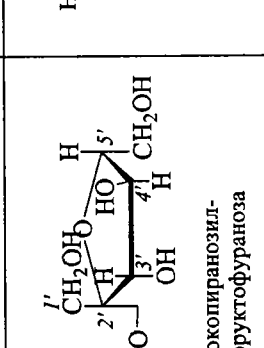
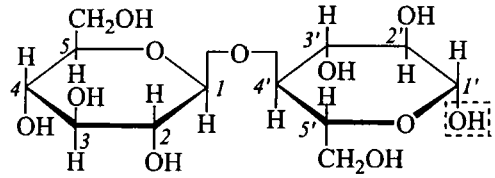
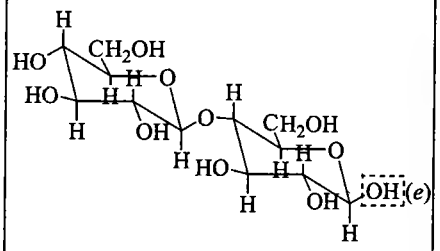
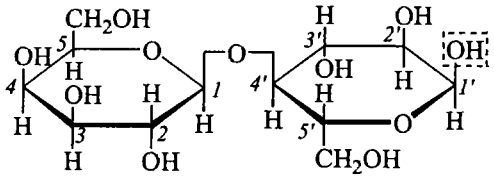
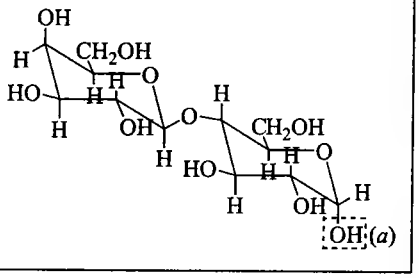
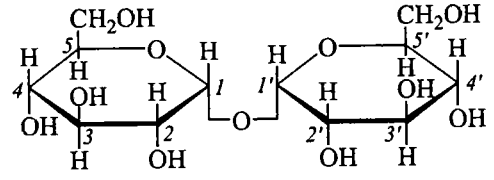
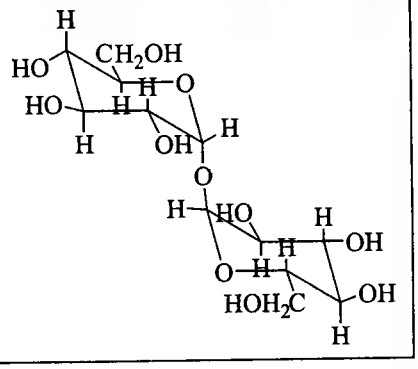


Таблица 23-1

Важнейшие дисахариды

Дисахарид (компоненты)	Формула Хеуорса	Кресловидная конформация
1	2	3
Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) (α-*D*-глюкоза и β-*D*-фруктоза)	 O-α-*D*-глюкопиранозил-(1,2)-β-*D*-фруктофураноза	
α-Мальтоза (солодовый сахар) (α-*D*-глюкоза и α-*D*-глюкоза)	 O-α-*D*-глюкопиранозил-(1,4)-α-*D*-глюкопираноза	

Окончание таблицы 23-1

1	2	3
β-Целлобиоза (β-D-глюкоза и β-D-глюкоза)	 O-β-D-глюкопиранозил-(1,4)-β-D-глюкопираноза	
α-Лактоза (молочный сахар) (β-D-галактоза и α-D-глюкоза)	 O-β-D-галактопиранозил-(1,4)-α-D-глюкопираноза	
Трегалоза (грибной сахар) (α-D-глюкоза и α-D-глюкоза)	 O-α-D-глюкопиранозил-(1,1)-α-D-глюкопираноза	

Примечание. OH — гликозидный, полуацетальный гидроксил, (*a*) — аксиальный, (*e*) — экваториальный.

Поскольку в открытой форме мальтозы имеется альдегидная группа, она вступает в обычные реакции альдегидов, например, дает реакцию «серебряного зеркала» с реактивом Толленса и красный осадок с раствором Фелинга, восстанавливая $Ag^{\oplus}$ и Cu^{2+} до Ag^0 и $Cu^{\oplus}$. По этой причине появилось название — восстанавливающие дисахариды. Обычными, характерными для дисахаридов являются и реакции по гидроксильной группе, а также кислотнокатализируемый гидролиз до моносахаридов.

Сахароза содержится почти во всех растениях, но больше всего — в соке сахарного тростника (до 20%), сахарной свекле (16–21%). Сахарозу в промышленности выделяют из сахарного тростника прессованием (сок), а из сахарной свеклы — экстракцией водой при +75–80 °С с последующей обработкой известью для осаждения фосфорной, щавелевой, лимонной кислот, белков, насыщением CO_2 для осаждения избытка кальция, обесцвечиванием фильтрата диоксидом серы, кристаллизацией сахара.

В маточнике (*патока*) остается некристаллизующийся сахар (до 50%) наряду с бетаином, аминокислотами, органическими кислотами. Патоку (или *мелассу*) далее используют частично в качестве корма для скота, но больше — в производстве этилового спирта (брожение), который является поэтому одним из основных продуктов сахарных заводов.

В результате кислотного (даже под действием CO_2 и H_2O) или ферментативного (*инвертаза*) гидролиза сахарозы образуется смесь *D*-глюкозы и *D*-фруктозы (искусственный мед), называемая также *инвертным сахаром*, поскольку такая смесь в целом становится левовращающей из-за относительно большей величины удельного вращения плоскости поляризации света фруктозы (левовращающая), то есть *инверсии* (от лат. *inversia* — переворачивание).

Натуральный пчелиный мед также содержит свободные *D*-глюкозу и *D*-фруктозу (до 37%), но состав меда несравненно разнообразней по сравнению с искусственным медом. Химический состав меда зависит от вида растений,

которые служат кормом для пчел, климатических условий и т. д. В состав цветочного меда входят (%): вода (13–20); углеводы (более 80) — в основном *D*-глюкоза, *D*-фруктоза, а также сахароза, мальтоза и др.; белки (0,4); зола (0,3). Также в мед входят органические кислоты (яблочная, лимонная, глюконовая и др.), ферменты (амилаза, каталаза, инвертаза и др.), минеральные вещества (соли калия, натрия, кальция и других металлов), витамины (B_2, PP, C, B_6, K, E, H), алкалоиды, красящие вещества и др. Пищевая ценность натурального и искусственного медов, понятно, несравнима.

Мальтоза довольно широко распространена в природе, в больших количествах она содержится в проросших зернах, особенно в ячмене (солод), солодовых экстрактах (отсюда название — *солодовый сахар*).

Мальтоза является основным продуктом гидролиза крахмала под действием амилазы, содержащейся в слюне. Название происходит от англ. *malt* (солод). Фермент, гидролизующий мальтозу до глюкозы (*мальтаза*, или *α-глюкозидаза*), также содержится в слюне, поджелудочном (панкреатическом) и кишечном соках, пивных дрожжах.

Целлобиоза является продуктом гидролиза целлюлозы. *Гидролиз целлобиозы* до глюкозы идет под действием кислот или *β-глюкозидазы эмульсина* (из косточек горького миндаля). *α*-Глюкозидаза не расщепляет целлобиозу, поэтому высшие животные не могут употреблять целлобиозу в пищу. Улитки, гусеницы, черви, многие микроорганизмы, напротив, переваривают целлюлозу, так как содержат ферменты *целлобиазу* (гидролиз целлобиозы) и *целлюлазу*, гидролизующую целлюлозу до целлобиозы.

Лактоза образуется в молочной железе и содержится в женском (5–7%), коровьем (4–5%) молоке в качестве единственного сахара. Гидролиз лактозы до галактозы и глюкозы происходит под действием лактазы или в кислой среде. При скисании молока (простокваша, кефир) бактерии превращают лактозу в молочную кислоту.

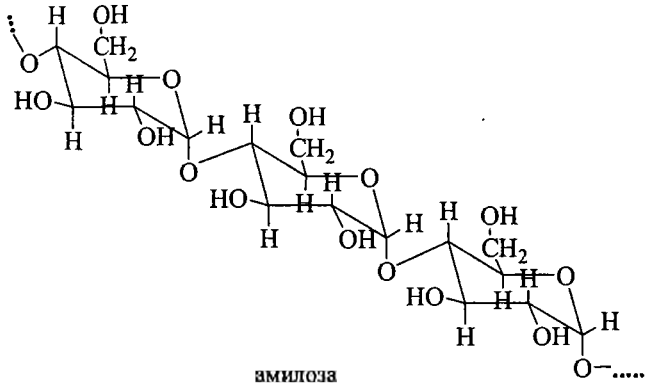
Трегалоза, невосстанавливающий дисахарид, содержится в грибах, лишайниках, водорослях, дрожжах.

23.3. Полисахариды

Важнейшими полисахаридами являются крахмал, гликоген и целлюлоза, построенные из фрагментов *D*-глюкозы. В растениях встречаются также полисахариды, содержащие фрагменты *D*-галактозы, *D*-маннозы, *D*-фруктозы, *D*-ксилозы, *L*-арабинозы и др.

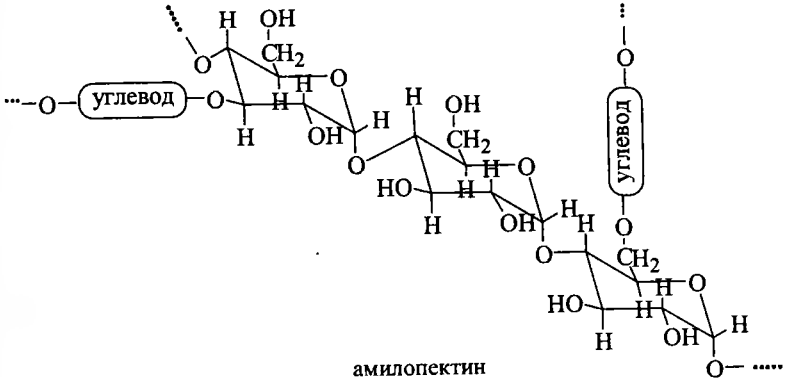
Крахмал является вторым после целлюлозы по распространенности в растительном мире полисахаридом. Его содержание достигает в картофеле 12–24%, в зернах кукурузы — 57–72%, риса, пшеницы, ржи, гречихи, проса, ячменя — 48–55%, овса — 36% (при 7–13% белка), но всего 4% в сое (при 35% белка!) [93]. Крахмал в растительных клетках накапливается в виде гранул, содержащих две основные фракции — *амилозу* (18–25%) и *амилопектин* (75–82%).

Амилоза является линейным полимером с молекулярной массой 50000–160000, состоящим из *D*-глюкозных остатков (от 600 до 1200), связанных эфирным кислородом через C_1 и C_4 атомы. Амилоза растворима в горячей воде без образования клейстера и при добавлении иода образует соединение включения, окрашивающееся на холоде в синий цвет (при нагревании цвет исчезает). Иод заполняет внутреннюю полость спирали, образованной полиуглеводной цепью амилозы.



амилоза

Амилопектин содержит от 1000 до 2000 остатков *D*-глюкозы, связанных по типам 1–4, 1–6, 1–3. Неразветвленные фрагменты состоят из 18–27 остатков глюкозы. Амилопектин образует в горячей воде клейстер и окрашивается иодом в фиолетовый цвет.



амилопектин

Гликоген, запасный полисахарид животных, накапливающийся в печени, мышечных тканях, имеет молекулярную массу 1–15 млн и очень напоминает по строению амилопектин, но более разветвлен. Разветвления, построенные по 1–6 типам, повторяются через каждые 8–16 остатков глюкозы. Гликоген запасается в тканях в ограниченном количестве (50–60 г на 1 кг ткани). По достижении этого предела гликоген перестает синтезироваться, а глюкоза далее переводится животным организмом в жиры. По этой причине избыточное потребление углеводов приводит к ожирению. Строение крахмалоподобных сахаридов показано схематически на рис. 23.2.

Ферментативный гидролиз крахмала и крахмалоподобных полисахаридов происходит под действием амилаз. *α-Амилаза* превращает крахмал в декстрины (олигосахариды, содержащие 6–10 остатков *D*-глюкозы) и небольшое количество мальтозы, разрывая 1,4-гликозидные связи в любом месте цепи, а не только у концов, но не затрагивая точек ветвления, то есть 1,6-гликозидные связи. Эта стадия

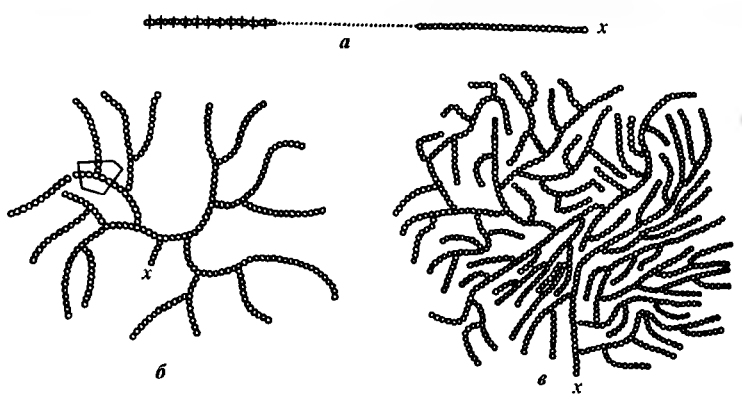


Рис. 23.2. Строение полисахаридов:
а — амилоза; *б* — амилопектин; *в* — гликоген;
x — начало цепи со свободным ацетальным гидроксилом

гидролиза идет быстро и фиксируется резким падением вязкости раствора. Декстрины далее медленно гидролизуются при участии другого фермента, *β-амилазы*, который расщепляет каждую вторую α-1,4-гликозидную связь, начиная с конца цепи, с образованием мальтозы. Такое расщепление β-амилазой в молекулах крахмала и гликогена происходит с любого конца.

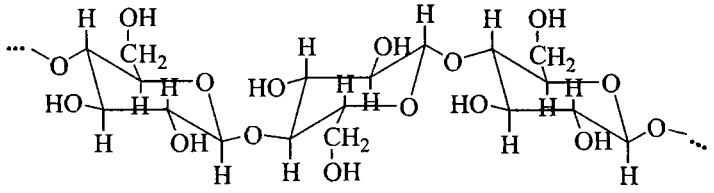
Биологический смысл большого числа разветвлений в крахмале и особенно гликогене — в ускорении гидролиза за счет увеличения числа реакционных центров, то есть в усвояемости последних организмом животного. 1,6-Гликозидные связи не расщепляются α- и β-амилазами, это делают специальные ферменты, например, *фермент R* картофеля или *амило-1,6-глюкозидаза* мышц.

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\alpha\text{-амилаза}} (C_6H_{10}O_5)_x \xrightarrow{\beta\text{-амилаза}}$$
крахмал — декстрин

$$\longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{мальтаза}} C_6H_{12}O_6$$
мальтоза — *D*-глюкоза

Амилазы встречаются везде, где имеется крахмал, например, в картофеле, муке злаков, бобах сои, в печени, поджелудочном соке, слюне, крови, моче.

Целлюлоза находится в растениях в основном в виде волокон, являясь основным компонентом и опорным материалом клеточных стенок растения, который придает механическую прочность содержащим целлюлозу органам. Наиболее чистая целлюлоза содержится в семенных волокнах хлопчатника (92–95%), волокнах льна, рами, джута (75–90%), в древесине (40–50%), камыше, злаках, подсолнечнике (30–40%). По своему составу целлюлоза является гомополисахаридом, состоящим из фрагментов β-*D*-глюкозы.



целлюлоза

Древесина содержит 40–50% целлюлозы, 15–20% гемицеллюлозы (смесь пентозанов — полисахаридов, образующих пентозы при гидролизе), 25–35% лигнина. Если проводить аналогию между железобетоном и древесиной, то целлюлоза играет роль арматуры, лигнин — связующего (за счет образования многочисленных водородных связей), гемицеллюлоза — наполнителя.

Лигнин является сложной смесью высокомолекулярных веществ ароматического характера, богатых гидроксильными, в том числе фенольными и метоксильными, группами.

Гемицеллюлозы — это полисахариды, сопровождающие целлюлозу, гидролизуются легче целлюлозы и поэтому растворяются в разбавленных щелочах. По составу являются гетерополисахаридами, богатыми пентозанами.

В состав растительных клеток могут входить также пектиновые вещества (полигалактуроновые кислоты и их

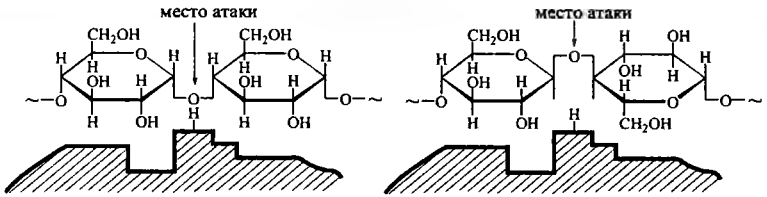


Рис. 23.3. Взаимодействие крахмала и целлюлозы с α-амилазой

производные, другие компоненты), смолы (терпеновые углеводороды и их производные), жиры и др.

Целлюлозы не расщепляются обычными ферментами желудочно-кишечного тракта животных (амилазой, мальтазой), которые могут гидролизовать только α-1,4-гликозидные связи. Такая высокая специфичность ферментов объясняется необходимостью комплементарности (геометрического соответствия, как ключ к замку), которая является условием приближения на необходимое расстояние активного центра фермента ($H^{\oplus}$ кислотного фрагмента) к атакуемой связи в субстрате. Схематически это показано на рис. 23.3.

Обычные Н-кислоты катализируют гидролиз целлюлозы, так как ион $H^{\oplus}$ способен легко подойти к β-1,4-гликозидной связи, и, в отличие от ферментов, в данном случае комплементарность не требуется.

Однако целлюлаза и целлобиаза содержатся во многих бактериях, грибах (особенно в домовых грибах, развивающихся на древесине), улитках, червях, гусеницах. Некоторые из этих бактерий живут (симбиоз) в пищеводе, желудке (рубце), кишечнике травоядных животных, где гидролизуют часть целлюлозы, содержащейся в корме, способствуя ее усвоению организмом.

Почвенные бактерии, термиты, муравьи-древоточцы и другие своими ферментами способствуют гидролизу и окислению целлюлозы опавших листьев, погибших деревьев, бумажного мусора, возвращая в атмосферу диоксид углерода, необходимый для фотосинтеза. Так гнилостные

бактерии завершают круговорот органического углерода на Земле. Без таких бактерий круговорот оборвался бы и жизнь на Земле была бы невозможна.

23.4. Практическое значение углеводов

23.4.1. Углеводы в жизни растений и животных

В первую очередь отметим роль углеводов в растительном и животном мире как одного из основных компонентов. Растения в результате фотосинтеза из диоксида углерода и воды синтезируют и аккумулируют углеводы, которые в виде целлюлозы являются основным конструктивным элементом, определяя геометрию и механические свойства растений, а в виде моно-, ди-, олиго-, полисахаридов (в первую очередь крахмала) выполняют функцию запасных веществ, наиболее легко усвояемых, поставляющих энергию, необходимую для обмена веществ в живой клетке.

Как указывалось ранее, содержание углеводов в животном организме несопоставимо мало по сравнению с растениями. Это обусловлено иной ролью углеводов в животном организме, так как в нем функция конструктивного элемента переходит к белкам и костным тканям.

В животном организме роль запасного энергетического материала наряду с углеводами (в виде гликогена) выполняют жиры, которые являются значительно более энергоемким материалом. Как уже отмечалось, запасы гликогена ограничены предельными соотношениями его массы к общей массе тканей, а по отношению к жирам таких ограничений нет. В соединении с белками, липидами, в составе нуклеиновых кислот углеводы участвуют в важнейших биохимических процессах, составляющих основу существования живой материи.

В животном организме углеводы выполняют в первую очередь функцию легкоусвояемого горючего материала живой клетки. Уникальной особенностью углеводов как энергоносителей является их способность высвобождать энер-

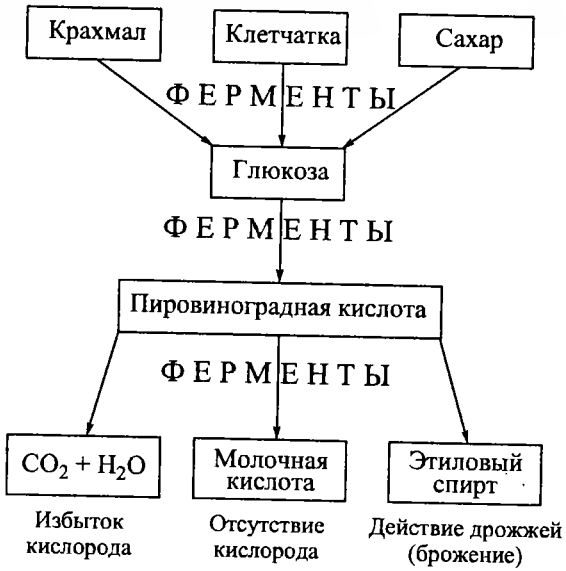


Рис. 23.4. Метаболизм углеводов в животном организме

гию в *анаэробных условиях*. Деградация углеводов в животном организме под действием ферментов приводит к пировиноградной кислоте, которая далее в анаэробных условиях восстанавливается ферментативно до молочной кислоты (например, при интенсивной работе в условиях недостатка или отсутствия кислорода, при больших физических нагрузках). При избытке кислорода идет ферментативное окисление до углекислого газа и воды, при действии дрожжей — образуется этиловый спирт (рис. 23.4). Более подробно вопросы метаболизма углеводов см. в [91, 92].

Так как высшие животные, человек в том числе, не способны к биосинтезу углеводов из CO_2 и H_2O, необходимые для жизнедеятельности углеводы они потребляют с пищей. Углеводная составляющая рациона питания человека представлена в первую очередь продуктами растительного происхождения. Подробно химический аспект питания изложен в [93].

23.4.2. Технологии переработки и применения углеводов

Производство алкогольных напитков является древнейшим и крупнейшим технологическим процессом, в котором исходным сырьем являются углеводы. В качестве источника углеводов для спиртового брожения применяют пищевое и непищевое сырье.

Пищевой этиловый спирт получают из продуктов, содержащих моно- и дисахариды (сахарозу), — винограда, яблок, ягод, бананов, цитрусовых и других фруктов, сахарного тростника, сахарной свеклы, меда, молока или молочных продуктов, картофеля, ячменя, ржи, пшеницы, риса, проса, маиса, кукурузы и др. Весь широчайший ассортимент алкогольных напитков можно разделить на две основные категории: полученные брожением природных углеводсодержащих материалов — сухие, столовые вина, пиво, квас, буза, саке, кумыс; полученные перегонкой первичных виноматериалов для приготовления напитков, содержащих бóльшие концентрации этилового спирта (обычно более 12% об.), — крепленые, десертные вина, коньяк, водка, ром, виски, аррак, сливовица и т. д.

Технический (гидролизный) этиловый спирт получают брожением продуктов кислотного гидролиза растительных материалов, сульфитных щелоков целлюлозно-бумажного производства. Гидролизный спирт содержит большое число примесей — ацетальдегид, диэтилацеталь, глицерин, янтарную кислоту, бутиловые и амиловые спирты, а также трудноотделимую примесь метилового спирта, который является сильным ядом и основной причиной многочисленных алкогольных отравлений с тяжелыми, вплоть до смертельных, последствиями. По этой причине применение гидролизного спирта для приготовления алкогольных напитков строго запрещено.

Целлюлозно-бумажное производство относится к крупнейшей области химической переработки целлюлозы. Для выделения целлюлозы и получения бумаги используют

в основном древесину, очень редко — солому, камыш и другие материалы.

Сульфитный способ основан на нагревании паром при 135–150 °С и 4–6 МПа в течение 10–16 часов очищенной от коры и измельченной древесины с раствором бисульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$, который получают из карбоната кальция и SO_2:

$$CaCO_3 + H_2O + 2SO_2 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2$$

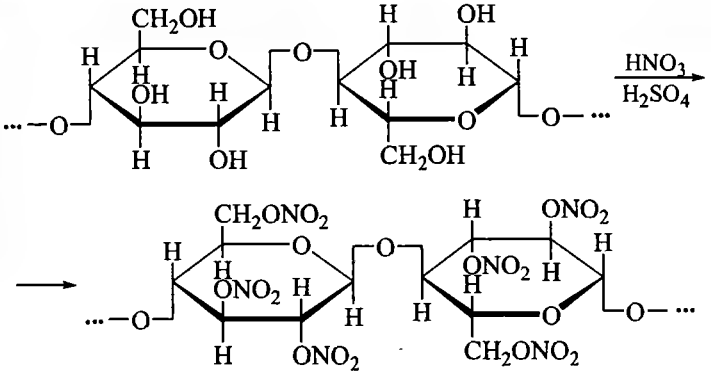
В результате «варки» бисульфит кальция разрушает связи лигнина с целлюлозой и сам лигнин. Освобожденную целлюлозу промывают многократно водой, отбеливают хлором и хлорной известью Ca(ClO)(OH), прессуют, сушат. Так получают бумагу.

Оставшиеся в качестве отходов растворы — «сульфитные щелоки» — содержат лигнин в виде лигнинсульфокислот, гидролизованные моносахариды (смесь пентоз и гексоз). В результате сбраживания этих растворов дрожжами получают гидролизный спирт (6–10 л этанола на 1 $м^3$ щелока).

Сульфатный способ основан на нагревании измельченной древесины при 170–175 °С и 0,7–0,8 МПа в течение 4–6 часов в растворе 2% Na_2S и 6% NaOH. В щелочной среде гидролиза целлюлозы не происходит, поэтому получаемая бумага как материал обладает в этом случае более высокой механической прочностью, хотя она окрашена в коричневый цвет. Такая бумага используется для изготовления упаковочных материалов (бумажные мешки).

Этилацетатный способ экологически наиболее перспективен. Нагревание содержащего целлюлозу материала в смеси этилацетата ($CH_3COOC_2H_5$) и уксусной кислоты позволяет выделить 93% волокна в 6–7 раз быстрее по сравнению с рассмотренными выше способами. Потребление воды при этом методе резко уменьшается.

Нитроцеллюлозы получают нитрованием чистой целлюлозы (хлопок, древесная целлюлоза) смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4.



тринитроцеллюлоза

Осуществить нитрование по всем гидроксилам моносахаридных фрагментов целлюлозы никогда не удается. В зависимости от степени нитрования в промышленности получают *пироксилин* (12,5–13,4% азота, примерно 2,7 остатка NO_2 на фрагмент C_6) и *коллодий* (10–11,5% азота, примерно 2,1–2,3 остатка NO_2 на фрагмент C_6). Пироксилин применяют в производстве бездымного пороха, взрывчатых веществ. Коллодий с камфорой образует молекулярное соединение под названием *целлулоид*, который широко применялся в производстве кино-, фотопленки, изделий широкого потребления; в настоящее время заменен на более безопасную диацетатцеллюлозу, поскольку целлулоид, как все нитроэфиры, огне- и взрывоопасен.

Производство искусственных и полусинтетических волокон на основе целлюлозы получило широкое развитие в 50–60 годы XX века.

Ацетаты целлюлозы получают ацетилированием целлюлозы смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты в присутствии небольших количеств H_2SO_4.

$$\underset{\text{целлюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{триацетатцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OCCH_3)_3]_n} + 3nCH_3COOH$$

Триацетатцеллюлоза растворима только в $CHCl_3$, CCl_4 и пиридине, диацетатцеллюлоза — в ацетоне, смеси спирта и бензола. Диацетатцеллюлоза наиболее ценна, применяется в производстве ацетатного шелка, лаков, негорючей кино- и фотопленки. Ацетатный шелк получают сухим способом — растворы диацетатцеллюлозы в ацетоне продавливают через фильеры (колпачки с тонкими отверстиями), ацетон в токе горячего воздуха испаряется, и струйки раствора превращаются в тончайшие нити.

Ксантогенаты целлюлозы получают из щелочной целлюлозы и сероуглерода CS_2. Обработкой целлюлозы конц. NaOH получают алкалицеллюлозу, содержащую примерно один атом натрия на два остатка глюкозы:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + nNaOH \longrightarrow \underset{\text{алкалицеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n} + nH_2O$$

При действии водой алкалицеллюлоза разлагается до целлюлозы более рыхлого по сравнению с исходным состоянием строения, называемой *гидратцеллюлозой*. Алкалицеллюлоза при взаимодействии с CS_2 образует ксантогенат целлюлозы, растворимый в воде или разбавленной щелочи. Такой раствор называется *вискозным*. При продавливании через фильеры в осадительную ванну с разбавленной H_2SO_4 струйки раствора превращаются в гидратцеллюлозные волокна — вискозные волокна (вискозный шелк).

$$\underset{\text{алкалицеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n} \xrightarrow{CS_2} \underset{\text{ксантогенат целлюлозы}}{[C_6H_7O_2(OH)_2O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa]_n} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-CS_2]{H_2SO_4} \underset{\text{гидратцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n}$$

Медноаммиачный шелк получают аналогично вискозному, продавливая через фильеры раствор целлюлозы в реактиве Швейцера — растворе $Cu(OH)_2$ в конц. водном аммиаке. Из-за относительно высокой стоимости данный метод получения искусственного шелка потерял практическое значение.

23.5. Экологическое послесловие

Глобальная экологическая проблема, стоящая перед человечеством, связана с интенсификацией техногенного воздействия на атмосферу Земли, которое наряду с уменьшением озонового слоя способствует увеличению содержания углекислого газа в атмосфере. Такое увеличение содержания CO_2 приводит уже сегодня к глобальному потеплению климата, что грозит повышением уровня Мирового океана. Угроза затопления густонаселенных районов Балтики, Индостана, Японии, Китая, Южной Азии становится реальной. Решение этой серьезнейшей проблемы видится, во-первых, в Международной конвенции о квотах на выбросы CO_2 в атмосферу, принятой в 1997 году в Токио, стимулирующей поиск новых технологий с ограниченными выбросами CO_2. Во-вторых, необходимы работы по возобновлению лесного покрова Земли. Хотя и считается, что одной из основных фабрик фотосинтеза являются растительные организмы морей и океанов (фитопланктон), тем не менее леса остаются одним из важнейших источников кислорода. В результате фотосинтеза растительность Земли ежегодно образует более 100 млрд тонн органических веществ (в основном углеводов), усваивая при этом около 200 млрд тонн CO_2 и выделяя около 145 млрд тонн кислорода. Воспроизводство органических веществ и генерация кислорода — один из важнейших аспектов практического значения углеводов в жизни человека. Хищническая массовая вырубка лесов в Европе, Африке, Сибири, бассейне Амазонки грозит нарушением баланса кислород – углекислый газ. Сохранение лесов становится одной из важнейших природоохранных забот человека.

Целлюлозно-бумажное производство остается одним из серьезных загрязнителей среды, прежде всего водных ресурсов. Такое производство требует больших объемов воды, причем хорошего качества. Очистка сточных вод подобных производств является поэтому сложной задачей.

Новые технологии с замкнутым циклом потребления воды или ограниченным ее потреблением, например, этилацетатный способ, — варианты решения экологических проблем производства бумаги и целлюлозы.

Производство и потребление алкогольных напитков, несмотря на антиалкогольную пропаганду, имеют многовековую историю от первобытных времен и будут сопровождать человека и в будущем, хотя известно вредное влияние алкоголя на здоровье. Грамотная, серьезная пропаганда трезвого образа жизни или употребления напитков с малым содержанием этанола (сухие, столовые вина, пиво и др.), производство высококачественных алкогольных напитков (из пищевого сырья), строжайший контроль их качества необходимы для сохранения здоровья человека.

Задачи и упражнения

1. Нарисуйте проекционные формулы Фишера следующих моносахаридов:

а) *L*-глюкозы; г) α-*D*-глюкофуранозы;
б) *D*-галактозы; д) β-*L*-галактопиранозы;
в) *L*-маннозы; е) α-*D*-маннопиранозы.

2. Нарисуйте формулы Хеуорса и кресловидные конформации следующих моно- и дисахаридов:

а) α-*D*-глюкопиранозы;
б) β-*L*-маннопиранозы;
в) α-*L*-фруктофуранозы;
г) О-α-*L*-глюкопиранозил-(1,4)-β-*D*-маннопиранозы;
д) О-β-*D*-глюкофуранозил-(1,1)-α-*L*-галактопиранозы.

3. Как определить абсолютную конфигурацию альдопентозы $C_5H_{10}O_5$, если имеются в качестве эталонов сравнения все *D*-альдогексозы и *D*-альдотетрозы?

4. Как определить размер цикла у циклической альдогексозы, используя реакции метилирования, деметилирования, окисления или окислительное расщепление с помощью $IO_4^{\ominus}$ или $Pb(OCCH_3)_4$?

5. Для защиты гидроксигрупп моносахаридов часто используют изопропилиденовые производные (кетали, образованные конденсацией с безводным ацетоном в кислой среде). Какие продукты образуют в этих условиях следующие моносахариды:

а) α-*D*-глюкопираноза;
б) α-*D*-глюкофураноза;
в) метил-О-β-*D*-глюкофуранозид?

6. Почему фруктоза дает положительную реакцию с реактивами Толенса и Фелинга, а сахароза — нет? Приведите примеры реакций, протекающих при этом.

7. Осуществите синтезы:

а) *D*-Аллоза ⟶ *D*-Рибоза;
б) *L*-Ксилоза ⟶ *L*-Идоза.

8. Осуществите реакции окисления:

а) *D*-Манноза ⟶ *D*-Манноновая кислота;
б) *L*-Галактоза ⟶ *L*-Галактосахарная кислота;
в) *D*-Галактоза ⟶ *D*-Галактуроновая кислота;
г) *D*-Мальтоза ⟶ *D*-Мальтобионовая кислота.

9. Какие вещества образуются в результате превращений:

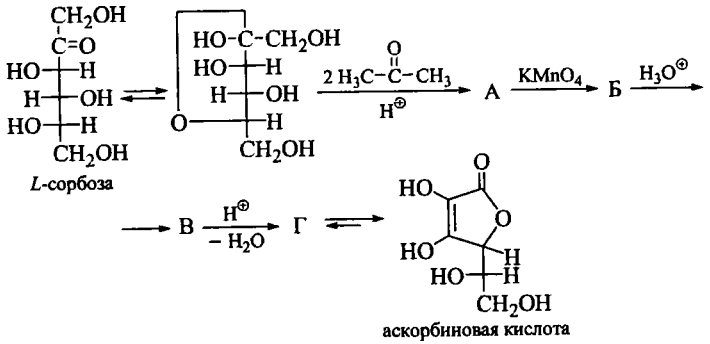
а) β-*D*-Фруктофураноза $\xrightarrow[HCl]{CH_3OH}$ А $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4}$ Б $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ В $\xrightarrow{HNO_3}$ Г + Д + Е + Ж

б) α-*L*-Манноза $\xrightarrow{C_6H_5NHNH_2}$ А $\xrightarrow{C_6H_5NHNH_2}$ Б $\xrightarrow{C_6H_5NHNH_2}$ В $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ Г

в) Мальтоза $\xrightarrow[H_2O]{Br_2}$ А $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4\ (избыток)}$ Б $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ В + Г

г) *L*-Арабиноза $\xrightarrow{HCN}$ А + Б $\xrightarrow[H_2O]{HO^{\ominus}}$ В + Г $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ Д + Е $\xrightarrow[HCl]{CH_3OH}$ Ж + З

10. Осуществите синтез аскорбиновой кислоты (витамина С):



XXIV. Органические азотсодержащие соединения

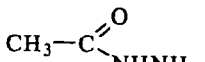
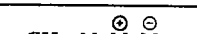
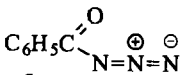
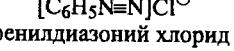
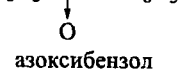
Химия органических азотсодержащих соединений отличается огромным разнообразием, которое связано с большим числом степеней окисления атома азота. В табл. 24-1 сопоставлены некоторые неорганические и органические соединения с подобными условными степенями окисления азота. Очевидно генетическое родство соответствующих аналогов.

Таблица 24-1

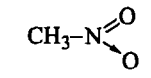
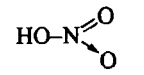
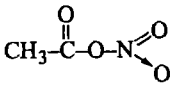
Неорганические и органические азотсодержащие соединения

Степень окисления	Неорганические соединения	Органические соединения	
		Класс	Примеры
1	2	3	4
–3	NH_3 аммиак; $NH_4^{\oplus}$ катион аммония	Амины	CH_3NH_2 (метиламин), $(CH_3)_3N$ (триметиламин)
	HCN синильная кислота	Нитрилы	CH_3CN ацетонитрил
	$HO–C{\equiv}N \rightleftharpoons$ циановая кислота $\rightleftharpoons O{=}C{=}NH$ изоциановая кислота	Амидины	$CH_3–C(=NH)–NH_2$ ацетамидин
	$HO–C(=O)–NH_2$ карбаминовая кислота (неустойчива)	Уретаны	$CH_3–O–C(=O)–NH_2$ метилуретан (метиловый эфир карбаминовой кислоты)
		Амиды	$CH_3–C(=O)–NH_2$ ацетамид

Продолжение таблицы 24-1

1	2	3	4
–2	$H_2N–NH_2$ гидразин	Гидразины Гидразосоединения Гидразиды	$C_6H_5NHNH_2$ фенилгидразин $C_6H_5NH–NH–C_6H_5$ гидразобензол  гидразид уксусной кислоты
–1	NH=NH диимид (неустойчив) NH_2OH гидроксиламин	Азосоединения *β*-Арилгидроксиламины	$C_6H_5—N=N—C_6H_5$ азобензол $C_6H_5NH—OH$ *β*-фенилгидроксиламин
–1/3	 азотистоводородная кислота	Азиды	 метилазид  бензоилазид
0	N≡N азот	Диазониевые соли	 фенилдиазоний хлорид
+1	 закись азота	Азоксисоединения Нитрозосоединения	 азоксибензол $C_6H_5–N=O$ нитрозобензол
+2	N=O оксид азота		
+3	O=N–O–N=O триоксид азота H–O–N=O азотистая кислота	Нитриты	$CH_3–O–N=O$ метилнитрит

Окончание таблицы 24-1

1	2	3	4
		Нитросоединения	 нитрометан
+4	$2NO_2 \rightleftharpoons O_2N–NO_2$ диоксид азота тетраоксид азота		
+5	$O_2N–O–NO_2$ пентаоксид азота  азотная кислота	Нитраты	 ацетилнитрат

Из азотсодержащих органических соединений будут рассмотрены только наиболее важные — нитросоединения, амины и диазониевые соли. Другие производные описаны в [1; 11; 34; 42; 45].

24.1. Нитросоединения

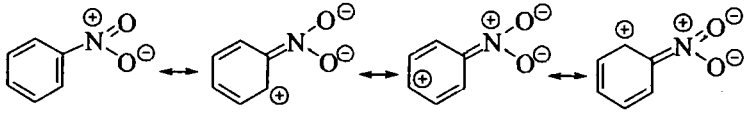
Среди азотсодержащих органических соединений одними из наиболее доступных являются нитросоединения, представляющие практический интерес как конечные продукты химического производства, а также в качестве важных промежуточных соединений в органическом синтезе.

Нитросоединения — это производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу ($–NO_2$). Ароматические нитросоединения (нитробензол получен Э. Митчерлихом в 1837 г.) легли в основу первых промышленных органических синтезов середины XIX столетия, алифатические — стали доступны и нашли применение значительно позднее, на рубеже XIX–XX столетий.

24.1.1. Особенности строения нитросоединений

Электронное строение нитросоединений описывается с помощью предельных структур:

Таким образом, обе связи N–O в нитрогруппе равнозначны, причем они короче и прочнее (стр. 54) ординарной N–O связи из-за частичной двоесвязанности. В ароматических нитросоединениях $-NO_2$ группа сопряжена с ароматическим углеводородным радикалом и проявляет сильные электроноакцепторные свойства, снижая электронную плотность в *о*- и *п*-положениях ароматического ряда:



Сопряжением объясняется также более короткая длина связи C–N в нитробензоле по сравнению с нитрометаном и соответственно больший дипольный момент (табл. 24-2).

Таблица 24-2

Физические характеристики химических связей в нитросоединениях

Формула	Название	Длина связи C–N, Å	Дипольный момент, Д	Энергия разрыва связи, кДж/моль
$CH_3–NO_2$	Нитрометан	1,46	3,54	242,7
$C_6H_5–NO_2$	Нитробензол	1,4	4,22	

24.1.2. Физические свойства нитросоединений

Если простейшие алифатические и ароматические нитросоединения являются при комнатной температуре жидкостями, то полинитросоединения (ароматические) — желтые кристаллические вещества (табл. 24-3).

Нитросоединения имеют повышенную относительную плотность, они тяжелее воды при 20 °C. Жидкие нитросоединения обладают высокой диэлектрической проницаемостью (см. табл. 5-1), что делает их хорошими апротонными растворителями.

Таблица 24-3

Физические свойства нитросоединений

Формула	Название	Температура, °C		Относительная плотность, D_4^{20}
		плавления	кипения	
$CH_3–NO_2$	Нитрометан	–28,5	101,2	1,14
$C_2H_5–NO_2$	Нитроэтан	–89,5	114,1	1,39
$CH_3CH_2CH_2–NO_2$	1-Нитропропан	–104,0	131,2	1,00
$CH_3(CH_2)_3–NO_2$	1-Нитробутан	–81,3	152,7	0,97
$C_6H_5–NO_2$	Нитробензол	+5,7	210,9	1,20
$CH_3–C_6H_4–NO_2$	Нитротолуол:			
	орто-, или 1,2-	–3,2	221,7	1,16
	мета-, или 1,3-	+16,1	232,6	1,16
	пара-, или 1,4-	+51,6	238,4	1,12 (55 °C)
$C_6H_4(NO_2)_2$	Динитробензол:			
	орто-, или 1,2-	+117		1,57
	мета-, или 1,3-	+89,8		1,57
	пара-, или 1,4-	+172		1,62
$C_6H_3(NO_2)_3$	1,3,5-Тринитробензол	+122,5		1,69
$CH_3–C_6H_2(NO_2)_3$	2,4,6-Тринитротолуол	+80,1		1,65

24.1.3. Химические свойства нитросоединений

Для нитросоединений характерны реакции как с участием самой нитрогруппы $-NO_2$, так и в углеводородном радикале.

24.1.3.1. Восстановление нитросоединений

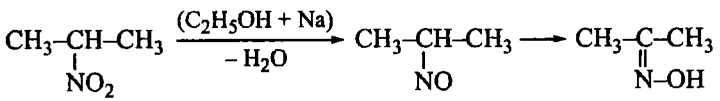
Реакции этого типа относятся к числу важнейших в химии нитросоединений, поскольку в их результате получают амины, а также другие соединения, необходимые для синтеза самых разнообразных продуктов (см. далее).

Алифатические нитросоединения легко восстанавливают до аминов водородом в присутствии никелевого катализатора при 40–50 °С и давлении 0,6–1,0 МПа в метаноле:

$$CH_3{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow[\text{(метанол)}]{H_2(Ni)} CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O$$

нитроэтан — этиламин (92–95%)

Нитроалканы можно восстановить и частично — до нитрозосоединений и оксимов (в щелочной среде):



2-нитропропан — 2-нитрозопропан — оксим ацетона

Отметим, однако, что алифатические амины обычно получают более доступным методом — алкилированием аммиака. Напротив, ароматические амины получают главным образом восстановлением нитросоединений.

Ароматические нитросоединения. Впервые восстановление нитробензола до анилина (сернистым аммонием) осуществил Н. Н. Зинин в 1842 г. Его блестящие исследования в этой области послужили основой для новой в те времена отрасли химической промышленности — анилино-красочной.

В настоящее время известно, что характер образующихся продуктов восстановления ароматических нитросоединений зависит от многочисленных факторов, таких, как тип восстановителя, pH среды, условия реакции.

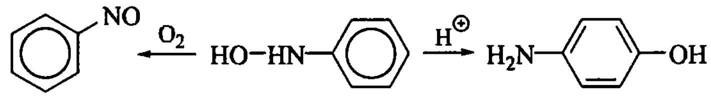
Восстановление в кислой среде ($Zn + HCl$; $Fe + H_2SO_4$; чугунные стружки + $NaCl$, NH_4Cl, HCl; $Zn + CH_3COOH$; $Sn + HCl$) проходит через следующие стадии:

$$ArNO_2 \xrightarrow{Zn + HCl} Ar{-}N{=}O \xrightarrow{Zn + HCl} ArNHOH \xrightarrow{Zn + HCl} ArNH_2$$

нитросоединение — нитрозосоединение — β-арилгидроксиламин — ариламин

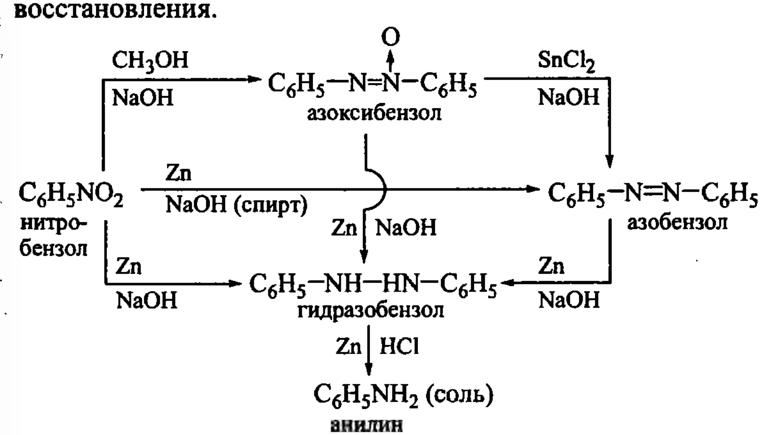
В кислой среде в качестве продукта реакции удается выделить только амин и зафиксировать промежуточное образование β-арилгидроксиламинов (β-замещение, если арил связан с азотом; α-замещение — если с кислородом).

Восстановление в нейтральной среде (Zn + водный NH_4Cl) позволяет получить β-арилгидроксиламины, которые легко окисляются кислородом воздуха в нитрозобензолы и изомеризуются при действии кислоты в *n*-аминофенол.

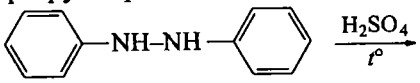


нитрозобензол — *β*-фенилгидроксиламин — *n*-аминофенол

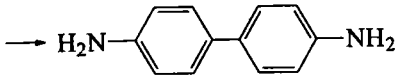
Восстановление в щелочной среде идет более разнообразно, чем в кислой среде. Варьированием восстановительной системы удается получить различные продукты восстановления.



Наибольшее практическое значение из них имеет гидразобензол, который в результате перегруппировки в кислой среде превращается в бензидин (*n,n'*-диаминодифенил) (бензидиновая перегруппировка, Н. Н. Зинин, 1849).



гидразобензол



n,n'-диаминодифенил
(бензидин)

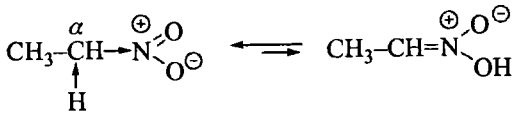
Последний широко используется для синтеза азокрасителей, например, конго красного (см. раздел 24.5).

Каталитическое восстановление (H_2 над Ni) позволяет гладко и с хорошими выходами получать амины из нитроаренов.

24.1.3.2. Реакции в углеводородном радикале

24.1.3.2.1. Нитроалканы

У нитроалканов реакции этого типа связаны главным образом с высокой подвижностью α–H из-за сильного электроноакцепторного влияния нитрогруппы и соответственно высокой С–Н кислотности (pK_a = 10,2), сравнимой с С–Н кислотностью сацетоуксусного эфира (pK_a = 10,7). Это подтверждается способностью нитроалканов к таутомерным превращениям:

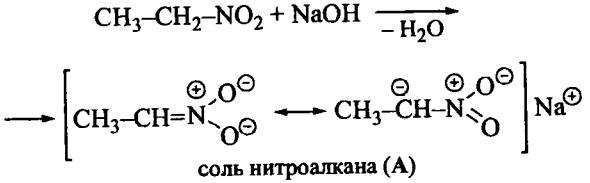


нитроалкан
(*псевдо-аци*-форма)

нитроновая кислота
(*аци*-форма)

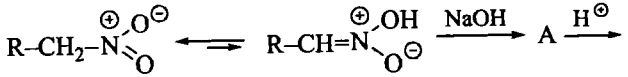
Таутомерное равновесие смещено в сторону *псевдо-аци*-формы, тем не менее присутствием именно *аци*-формы объясняется поведение нитроалканов при действии щелочей и сильных кислот.

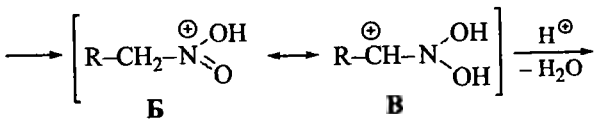
В щелочах первичные и вторичные нитроалканы постепенно растворяются, образуя соли:



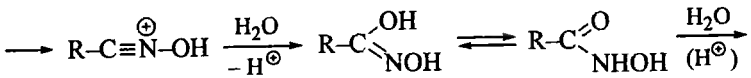
соль нитроалкана (А)

В растворах концентрированных кислот (соляная кислота, 85% H_2SO_4) соли первичных нитроалканов при нагревании претерпевают перегруппировку с образованием карбоновых кислот и гидроксиламина (В. Мейер, 1879 г.):



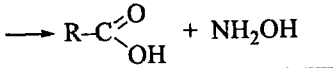


Б В



гидроксамовая кислота

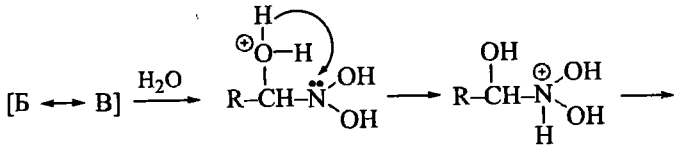
N-гидроксиламид

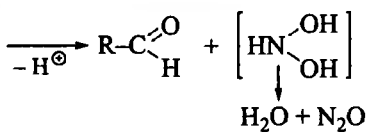


гидроксиламин

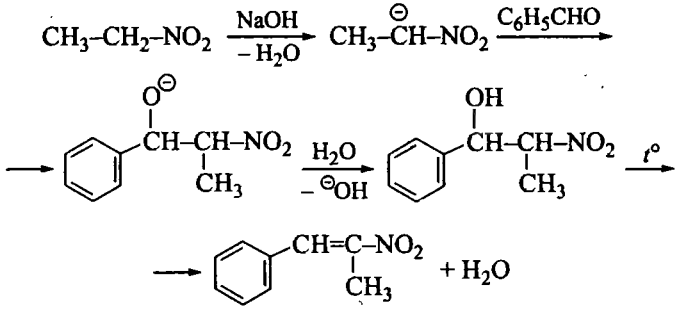
Так в промышленности получают гидроксиламин.

В мягких условиях (разбавленная кислота, комнатная температура) соли первичных нитроалканов образуют альдегиды, а вторичных — кетоны (реакция Нефа, 1894 г.):



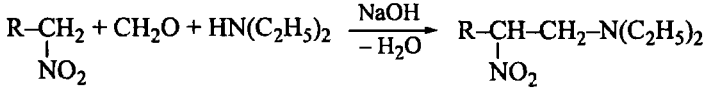


Подобно ацетоуксусному эфиру первичные и вторичные нитроалканы вступают в реакции с альдегидами (реже с кетонами) по типу альдольной конденсации и далее с отщеплением воды образуют α,β-непредельные нитросоединения (реакция Генри):

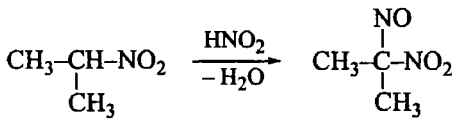


1-фенил-2-нитропропен

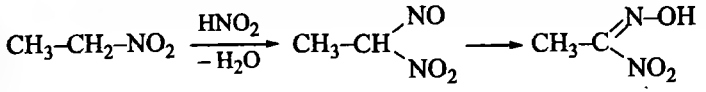
а также в реакции аминометилирования по Манниху:



с азотистой кислотой, образуя нитрозопроизводные, изомеризующиеся в нитроловые кислоты в случае первичных нитроалканов:



2-нитрозо-2-нитропропан



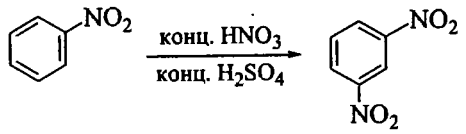
1-нитрозо-1-нитроэтан — нитроловая кислота

Реакция с азотистой кислотой используется для определения типа нитроалкана, так как растворы (эфир, хлороформ) и расплав нитрозопроизводных вторичных нитроалканов окрашены в интенсивно синий цвет, а щелочные растворы нитроловых кислот первичных — в темно-красный. Третичные нитроалканы с азотистой кислотой не реагируют.

24.1.3.2.2. Ароматические нитросоединения

Реакции в углеводородном радикале ароматических нитросоединений более разнообразны по сравнению с нитроалканами, но влияние нитрогруппы на их протекание также очень заметно.

Электрофильное замещение водорода в ароматическом ядре (нитрование, галогенирование, сульфирование) идет труднее, чем в бензоле, и происходит в *мета*-положении по отношению к нитрогруппе, например, при нитровании:

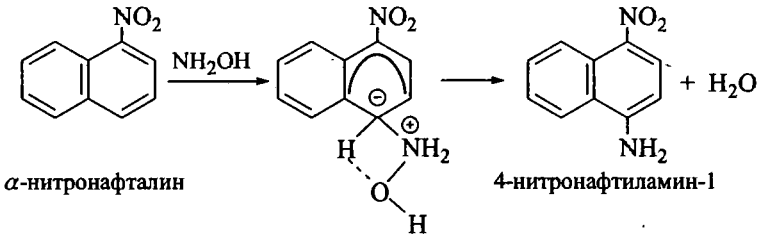


нитробензол — *м*-динитробензол

Причины *мета*-ориентации электрофильного замещения в ароматических нитросоединениях изложены в главе XV.

Нуклеофильное замещение водорода в ароматическом ядре в *орто*-, *пара*-положениях по отношению к нитрогруппе становится возможным в связи с появлением в этих положениях заметной электронной недостаточности (см. выше). Однако осуществить типичные реакции нуклеофильного замещения, например, аминирование по А. Чичибабину действием амида натрия (см. гл. XXVI), практически

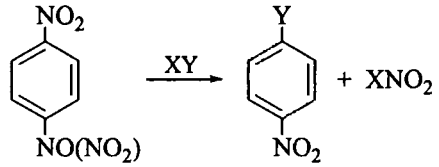
не удается (очень мал выход) из-за восстановления гидрид-ионом нитрогруппы и дальнейшего осмоления в щелочной среде продуктов восстановления. Аминирование α-нитронафталина, *м*-динитробензола и некоторых других ароматических нитросоединений удается осуществить с вполне удовлетворительным выходом с помощью гидроксиламина [101, с. 220]:



α-нитронафталин 4-нитронафтиламин-1

Акцептором гидрид-иона в данном случае, как было показано методом меченых атомов, является кислород гидроксигруппы.

Нуклеофильное замещение нитрогруппы в динитробензолах удается осуществить сравнительно легко вследствие их взаимного влияния действием обычных нуклеофильных реагентов, например, щелочи, водного аммиака, сульфита натрия:

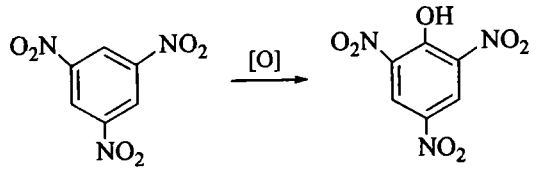


где: X = Na, H;
Y = OH, NH_2, SO_3Na, OCH_3

После замещения одной нитрогруппы вторая теряет способность к замещению, так как она больше не испытывает сильного электроноакцепторного влияния нитрогруппы (замещенной).

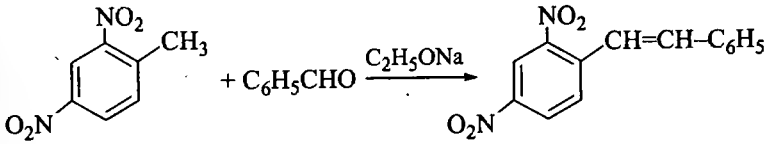
В *м*-динитробензоле нитрогруппы в обычных условиях нуклеофильными реагентами не замещаются, а конкурентная реакция нуклеофильного замещения водорода идет в значительно более жестких условиях.

Радикальное замещение водорода удается осуществить в *м*-динитро-, еще легче в тринитросоединениях. Например, 1,3,5-тринитробензол окисляется с образованием пикриновой кислоты:



1,3,5-тринитробензол пикриновая кислота

Реакции конденсации алкилнитросоединений. Подвижность α–H в алкилбензолах значительно увеличивается при наличии в *о*-, *п*-положениях нитрогрупп. Так, если толуол не конденсируется с бензальдегидом, то 2,4-динитротолуол легко реагирует с ним в присутствии алкоголятов натрия:



2,4-динитротолуол 2,4-динитростильбен

Образование комплексов с переносом заряда (см. гл. I) является характерным свойством ди- и тринитроароматических соединений. Межмолекулярное электростатическое взаимодействие электрон-дефицитных ди-, тринитроароматических с электрон-избыточными ароматическими соединениями приводит к образованию хорошо кристаллизующихся двойных соединений (состав отвечает обычно мольным соотношениям 1 : 1 или 1 : 2), более интенсивно окрашенных и менее растворимых, чем исходные вещества; примеры таких комплексов приведены в табл. 24-4.

Таблица 24-4

Комплексы полинитропроизводных

Акцепторная компонента	Донорная компонента	Температура плавления, °С	Цвет комплекса
1,3-Динитробензол	Анилин	41	Красный
1,3-Динитробензол	N,N-Диметил-*п*-толуидин	43	Черный
1,3,5-Тринитробензол	Анилин	123–124	Оранжевый
1,3,5-Тринитробензол	N,N-Диметил-*п*-толуидин	106–108	Темно-фиолетовый

24.1.4. Практическое значение нитросоединений

Важнейшей областью практического применения нитросоединений являются взрывчатые вещества (ВВ), что связано с их высокой термодинамической неустойчивостью. Например, теплота разложения нитрометана составляет 282 кДж/моль.

Таблица 24-5

Характеристики некоторых взрывчатых веществ при плотности заряда 1600 кг/м^3

Взрывчатое вещество	Теплота взрыва, МДж/кг	Объем газов при нормальных условиях, м^3/кг	Скорость детонации, км/с
Тротил	4,2	0,75	7,0
Тетрил	4,6	0,74	7,6
Гексоген	5,4	0,89	8,1
ТЭН	5,9	0,79	7,8
Тринитроглицерин	6,3	0,69	7,7
Аммонит № 6 (79% NH_4NO_3, 21% тротил)	4,2	0,89	5,0[1]
NH_4NO_3	1,6	0,98	1,5[1]
Азид свинца	1,7	0,23	5,3[2]

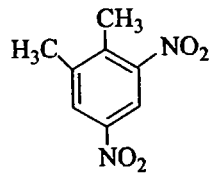
[1] Плотность заряда 1000 кг/м^3.

[2] Плотность заряда 4100 кг/м^3.

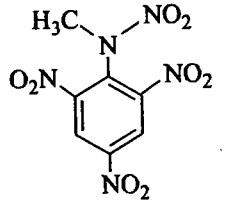
$$CH_3NO_2 \longrightarrow 1/2\ N_2 + CO_2 + 3/2\ H_2 \qquad \Delta H = -282 \text{ кДж/моль}$$

Взрывчатыми веществами называют химические соединения или их смеси, способные к быстрой химической реакции, сопровождающейся высвобождением большого количества энергии, выделением газов, передачей энергии с помощью тепло- и массопереноса (горение) или ударной волны (детонация). Способностью к взрыву обладают многие вещества и смеси, но в качестве ВВ используют обычно нитросоединения, например, тротил, тетрил, пикриновую кислоту (стр. 539); нитроэфиры (стр. 539) — динитроэтиленгликоль, тринитроглицерин, тетранитропентаэритрит (ТЭН); тринитроцеллюлозу (пироксилин, стр. 797); нитрамины, например, гексоген (стр. 613), октоген; соли азотной кислоты, особенно нитрат аммония NH_4NO_3.

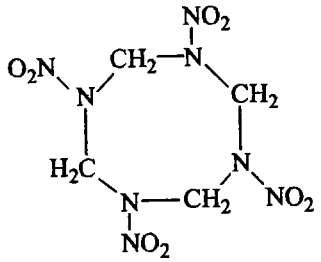
Характеристики некоторых ВВ приведены в табл. 24-5.



3,4,6-тринитротолуол (тротил, тол)



2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил)



циклотетраметилентетранитрамин (октоген)

По взрывчатым свойствам ВВ подразделяют на инициирующие, бризантные и пороха (стр. 540). Для первых характерны высокая чувствительность к поджиганию, удару, трению и быстрая детонация уже при атмосферном давлении, опасность в обращении. К этому типу ВВ относятся, например, азид свинца $Pb(N_3)_2$, гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$. Бризантные ВВ более инертны и менее опасны в обращении, чем инициирующие ВВ. Их горение может перейти в детонацию только при наличии прочной оболочки или большого количества ВВ. Нитросоединения относятся к бризантным ВВ.

Кроме того, ароматические нитросоединения являются основными исходными продуктами для получения ароматических аминов, алифатические — используют в качестве растворителей, в органическом синтезе (лекарственные вещества, эмульгаторы, пластификаторы и др.).

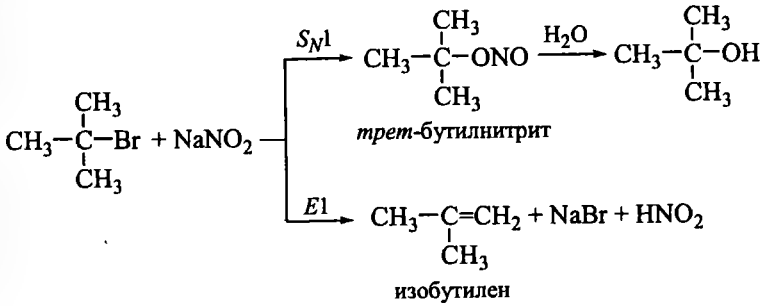
24.1.5. Получение нитросоединений

Основным методом получения нитросоединений является прямое нитрование углеводородов. В качестве нитрующих агентов используют азотную кислоту различной концентрации (от разбавленной до 100%), смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси могут храниться в железной аппаратуре), тетраоксид азота N_2O_4, ацетилнитрат CH_3COONO_2, смеси H_2SO_4 с солями $NaNO_3$, NH_4NO_3.

Нитроалканы получают газофазным или жидкофазным нитрованием (стр. 228), нуклеофильным замещением галогена в первичных и вторичных алкилгалогенидах при действии нитритов. По В. Мейеру (1872 г.) в этой реакции использовали $AgNO_2$, однако в настоящее время ее осуществляют с $NaNO_2$ в диметилформамиде или диметилсульфоксиде.

$$CH_3{-}CH_2{-}Br + NaNO_2 \xrightarrow[(ДМФА)]{S_N2} \underset{\text{нитроэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}NO_2} + NaBr$$

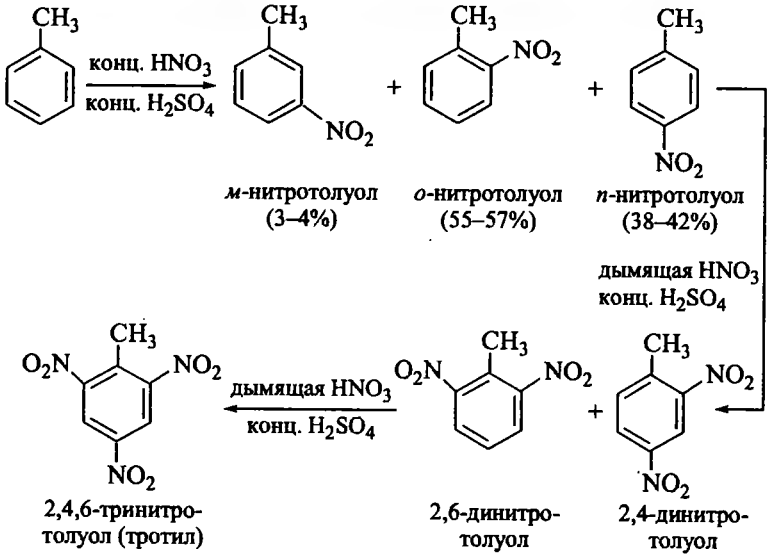
Третичные алкилгалогениды с нитритами реагируют по S_N1 или $E1$ типам, образуя соответственно эфиры азотистой кислоты, которые легко гидролизуются водой, или алкены:



Нитрование ароматических углеводородов обычно осуществляют нитрующей смесью (стр. 395). Технологические особенности процесса нитрования связаны с необходимостью поддержания оптимальной температуры (реакция сильно экзотермична, разбавление H_2SO_4 водой, выделяющейся при реакции, также сопровождается выделением дополнительного тепла), концентрации (идет снижение концентрации нитрующей смеси выделяющейся водой), хорошего перемешивания (гетерогенная среда).

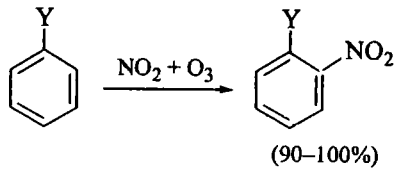
Поскольку нитрогруппа является *мета*-дезактивирующим ориентантом, введение второй нитрогруппы, например, в нитробензол, возможно в более жестких условиях и образуется в основном *м*-динитробензол, содержащий 8–9% *орто*-изомера и около 1% *пара*-изомера. Дальнейшее нитрование *м*-динитробензола идет в настолько жестких условиях и с таким малым выходом, что получение 1,3,5-тринитробензола этим методом нецелесообразно.

Толуол нитруется легче бензола, поэтому нитрованием удается получить 2,4,6-тринитротолуол:

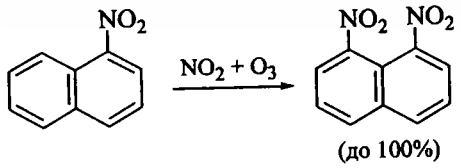


Нитрование аренов нитрующей смесью имеет ряд очевидных недостатков — высокий расход кислот (500 кг HNO_3 и 600–800 кг H_2SO_4 на 1000 кг нитробензола), образование изомеров и необходимость их разделения, большой объем сточных вод.

Значительно более экономичным и перспективным представляется опробованный в промышленности на рубеже XXI столетия процесс Kyodai-Nitration (Япония) [102, с. 5], в котором нитрование осуществляется диоксидом азота NO_2 с озоном O_3 или смесью NO_2/O_2 в присутствии $FeCl_3$, цеолитов и др.



где Y = CH_3, C_3H_7, C_4H_9, F, Cl, Br, CH_3CO, OH, CH_3O и т. д.

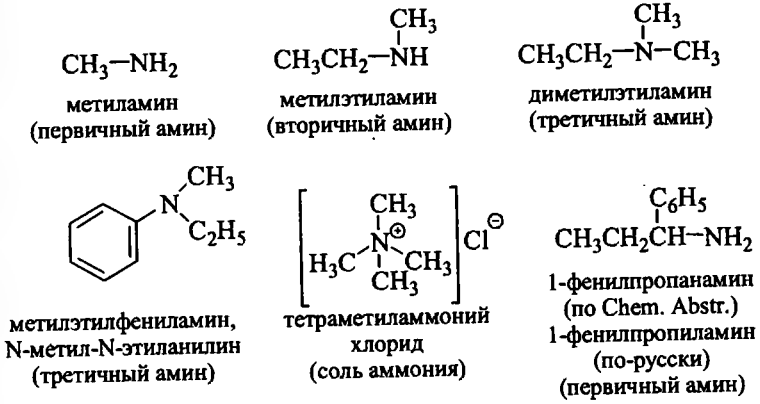


Метод отличается хорошей региоселективностью, высокими выходами, мягкими условиями реакции (0–10 °С, нейтральная среда), легкостью выделения целевых продуктов.

24.2. Амины

В зависимости от степени замещения в аммиаке атомов водорода различают первичные, вторичные, третичные амины.

Подобно аммиаку амины образуют соли аммония $R^1R^2R^3R^4N^{\oplus}X^{\ominus}$, где R^{1-4} — атом водорода или углеводородный радикал. Ниже приводятся примеры аминов и аммонийной соли:

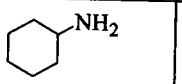
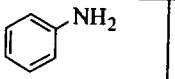
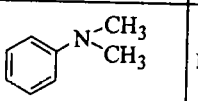
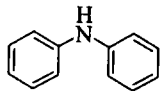
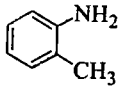
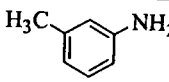


24.2.1. Физические свойства аминов

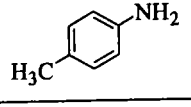
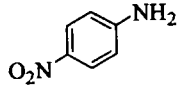
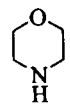
Дипольные моменты аминов, имеющих полярные связи C–N и N–H, меньше, чем у спиртов или галогенуглеводородов (табл. 16-1). Другие физические свойства аминов представлены в табл. 24-6.

Таблица 24-6

Физические свойства некоторых аминов

Формула	Название	Температура, °С		$K_в^*$
		плавления	кипения	
1	2	3	4	5
NH_3	Аммиак	–78	–33,4	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	Метиламин	–92	–7,5	$4,5 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3)_2NH$	Диметиламин	–96	7,5	$5,4 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3)_3N$	Триметиламин	–117	3	$0,6 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2NH_2$	Этиламин	–80	17	$5,4 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3CH_2)_2NH$	Диэтиламин	–39	55	$10,0 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3CH_2)_3N$	Триэтиламин	–115	89	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	Пропиламин	–83	49	$4,1 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	Бутиламин	–50	78	$4,8 \cdot 10^{-4}$
	Циклогексиламин	–17	134	$5,1 \cdot 10^{-4}$
	Анилин	–6	184	$4,2 \cdot 10^{-10}$
	N,N-Диметиланилин	3	194	$1,17 \cdot 10^{-11}$
	Дифениламин	53	302	$6,0 \cdot 10^{-14}$
	*о*-Толуидин	–28	200	$2,6 \cdot 10^{-10}$
	*м*-Толуидин	–30	203	$5,0 \cdot 10^{-10}$

Окончание таблицы 24-6

1	2	3	4	5
	*п*-Толуидин	44	200	$1,2 \cdot 10^{-9}$
	*п*-Нитроанилин	148	332	$1,0 \cdot 10^{-13}$
	Пиперидин	–13	106	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	Пиридин	–42	115	$2,0 \cdot 10^{-9}$
	Морфолин	–6	129	$2,5 \cdot 10^{-6}$

* Константа основности (см. стр. 183).

Амины имеют более низкие по сравнению со спиртами и карбоновыми кислотами, но более высокие по сравнению с углеводородами температуры плавления и кипения (табл. 24-7).

Свойства аминов зависят от степени замещения при атоме азота. Первичные и вторичные амины образуют водородные связи в качестве как электронодонорной, так и протонодонорной компоненты, а третичные могут выступать только в роли первой: $\rangle N-H\cdots:N\langle$. Ассоциация молекул первичных и вторичных аминов обусловливает более высокие температуры их кипения и плавления по сравнению с углеводородами, близкими по массе и форме молекул. Однако спирты и карбоновые кислоты с близкой массой имеют более высокие температуры плавления и кипения.

Таблица 24-7

Сравнение физических свойств аминов, спиртов, карбоновых кислот и углеводородов

Формула	Название	Молекулярная масса	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
н-$C_5H_{11}NH_2$	*н*-Пентиламин	87	–55	104
C_6H_{14}	Гексан	86	–95	69
н-$C_5H_{11}OH$	*н*-Пентанол	88	–78	138
C_3H_7COOH	Масляная кислота	88	–3	163
$(C_2H_5)_2NH$	Диэтиламин	73	–50	55,5
C_5H_{12}	Пентан	72	–130	36
$(C_2H_5)_3N$	Триэтиламин	101	–115	89,5
$C_2H_5-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\vert}{C}H}-C_2H_5$	3-Этилпентан	100		93,3

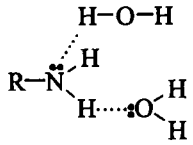
Причина этого заключается в образовании спиртами и карбоновыми кислотами более прочных водородных связей (табл. 24-8).

Таблица 24-8

Энергии водородных связей

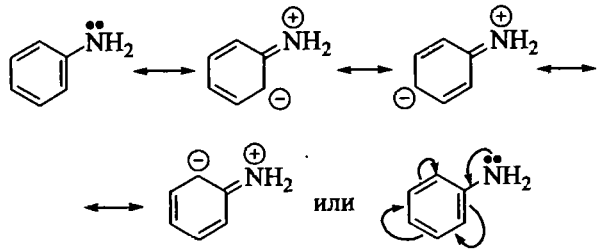
Тип водородной связи	Энергия водородной связи, кДж/моль	Длина водородной связи, Å
$H_3N{:}\cdots HNH_2$	15,5–18,4	3,1
$H_2O{:}\cdots HOH$	20–25	2,74–2,77
$HF{:}\cdots HF$	28	2,49
$H-C\begin{matrix}{=}O{:}\cdots H-O\\ {-}O-H\cdots{:}O{=}\end{matrix}C-H$	30 (одной связи)	2,73
$CH_3-O-H\cdots{:}\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{O}}-CH_3$	17–28	—

Низкомолекулярные амины смешиваются с водой в любых отношениях благодаря образованию водородных связей типа



24.2.2. Строение аминов

Если в алифатических аминах взаимное влияние аминогруппы и углеводородного радикала передается посредством индуктивного эффекта, то в ароматических аминах существенную роль играют эффекты сопряжения. Строение ароматических аминов, например, анилина, представляют посредством предельных (резонансных) структур следующим образом:



Сопряжение оказывает заметное влияние на прочность связи C–N ароматических аминов. Она, как и следовало ожидать, у них (у трех из четырех предельных структур связь C–N является двойной) выше по сравнению со связью C–N алифатических аминов. Влияние сопряжения в данном случае аналогично тому, которое наблюдалось в C–O связях спиртов и фенолов (табл. 24-9).

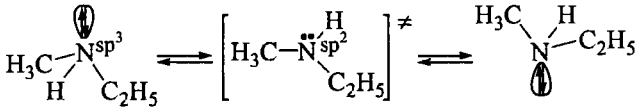
Связи C–N и N–H менее прочные, чем связи C–O и O–H, что указывает на более полярный характер или больший процент ионной составляющей по Полингу для последних.

Таблица 24-9

Энергии некоторых химических связей аминов, спиртов, фенолов

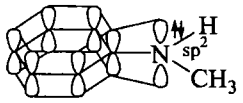
Соединение	Энергия связи, кДж/моль		Соединение	Энергия связи, кДж/моль	
	C–N	N–H		C–O	O–H
$CH_3–NH_2$	330,5	364,0	$CH_3–OH$	382,8	426,7
$CH_3CH_2–NH_2$	326,3	401,7	$CH_3CH_2–OH$	380,7	424,7
$C_6H_5–NH_2$	412,1	330,5	$C_6H_5–OH$	431,0	351,5
$CH_3–NH–CH_3$	305,4	360,0			
$(CH_3)_2N–CH_3$	288,7	—			

Изомерия. Для аминов возможны структурная, оптическая по *асимметрическому атому углерода*, конформационная изомерия, в особых случаях — таутомерия. Конфигурационная нестабильность и невозможность выделения индивидуальных оптических изомеров по асимметрическому атому азота в обычных алифатических аминах связана с инверсией, то есть переходом одной конфигурации в другую.



плоское переходное состояние

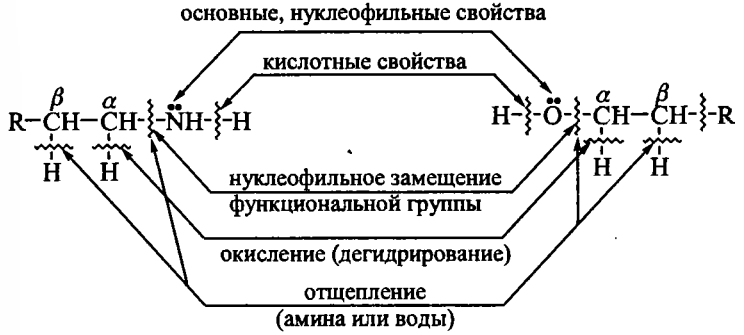
В ароматических аминах, например, в N-метиланилине, азот близок к sp^2-гибридному состоянию (сопряжение подтверждается дополнительной $E_{рез}$ = 12,5 кДж/моль), потому он не может быть асимметрическим.



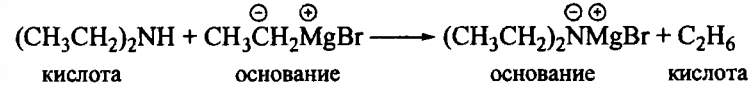
N-метиланилин

24.2.3. Химические свойства аминов

Анализ строения аминов показывает, что амины, подобно спиртам, должны проявлять кислотно-основные, нуклеофильные свойства, вступать в реакции нуклеофильного замещения и отщепления менее замещенного амина, а также в реакции окисления.



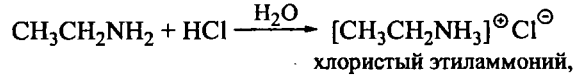
Кислотные свойства. Амины являются слабыми кислотами. Подобно аммиаку (табл. 6-2), они как кислоты слабее спиртов, но сильнее алкенов и алканов. По этой причине амины как Н-кислоты реагируют только с очень сильными основаниями, которые в результате кислотно-основного взаимодействия, например, с магнийорганическими соединениями образуют сопряженные кислоты более слабые, чем амины.



кислота основание основание кислота

Третичные амины не реагируют в этих условиях из-за отсутствия N–H связи.

Основность аминов. Подобно аммиаку, амины реагируют с кислотами, проявляя основные свойства.



хлористый этиламмоний, этиламмоний хлорид

Соли аммония (кроме четвертичных) при взаимодействии с основаниями более сильными, чем соответствующие им амины (например, NaOH), выделяют амины:

$$[CH_3CH_2NH_3]^{\oplus}Cl^{\ominus} + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + NaCl + H_2O$$

Основность аминов характеризуется константой основности $K_в$, связанной с константой равновесия реакции аминов с водой соотношением:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^{\oplus} + {}^{\ominus}OH$$

$$K_в = K[H_2O] = \frac{[RNH_3^{\oplus}]\ [{}^{\ominus}OH]}{[RNH_2]}$$

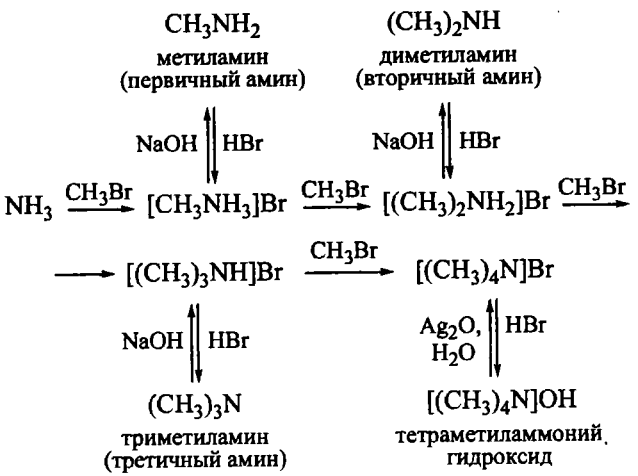
Значения $K_в$ приведены в табл. 24-6. Основность алифатических аминов несколько выше, чем у аммиака. Это можно прогнозировать, принимая во внимание электронодонорное индуктивное влияние алкильных групп. Кажущееся нелогичным в свете такой трактовки уменьшение основности третичных аминов, например, триметиламина, по сравнению с первичными и вторичными можно объяснить, согласно Дьюару [20, с. 176], стерическими препятствиями, возникающими в результате взаимного отталкивания метильных групп, которое затрудняет образование катиона аммония $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H$, а также из-за пространственных затруднений для его сольватации.

Резкое (почти в 10^6 раз) уменьшение основности при переходе от алифатических аминов к ароматическим связано с исчезновением сопряжения аминогруппы с ароматическим кольцом при образовании катиона аммония (см. раздел 24.2.2), что делает энергетически затруднительным протонирование по атому азота в ароматических аминах по сравнению с алифатическими.

Амины как нуклеофилы. Амины проявляют свойства нуклеофилов в реакциях со спиртами, галогенуглеводородами, альдегидами и кетонами, карбоновыми кислотами и их производными, рассмотренными ранее.

Алифатические амины являются более сильными нуклеофилами по сравнению с ароматическими.

Алкилирование аммиака и аминов алкилгалогенидами, легко вступающими в S_N2 реакции, дает смесь аммонийных солей, из которой действием сильных оснований (NaOH) получают моно-, ди-, триалкиламины.



Алкилирование аминов спиртами идет значительно труднее, чем алкилгалогенидами.

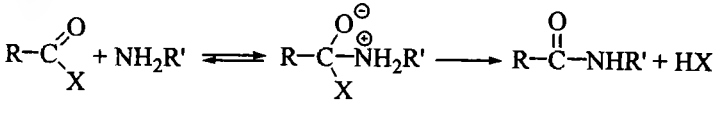
$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[300\ ^{\circ}C]{ZnCl_2,\ NH_4Cl} CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

В промышленности алкилирование аминов обычно осуществляют спиртами на Al_2O_3 или хромите меди ($CuCrO_2$) при 300 °С, ароматических аминов — спиртами при 180–220 °С в присутствии HCl или H_2SO_4 (0,06–0,3 моль кислоты на 1 моль амина) [94, с. 484–490].

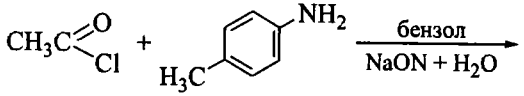
Ацилирование первичных и вторичных аминов приводит к образованию амидов. В качестве ацилирующего агента могут быть использованы галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры карбоновых кислот (см. главу XXI).

Стабилизация возникающего в ходе этой реакции промежуточного продукта присоединения осуществляется в результате отщепления от него кислоты HX. Если отщепление HX невозможно, то образование амида не происходит. По этой причине *третичные амины не образуют амиды в условиях реакции ацилирования.*



где X = Hal; $OC(=O)-R$; OR

Выделяющаяся в результате реакции ацилирования кислота HX связывается амином, а аммонийная соль не может далее подвергаться ацилированию. Таким образом, выход амида в расчете на амин заведомо не может превышать 50%, что неэкономично, если амин является дорогостоящим реактивом. По этой причине амины часто ацилируют по *методу Шоттена – Баумана*, согласно которому реакцию осуществляют в присутствии концентрированного водного раствора NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CH_3COONa, MgO, CaO, BaO. Образование амида вместо возможного гидролиза ацилирующего агента в этих условиях объясняется тем, что ацилирование происходит в органической фазе (обычно в растворе углеводорода), а нейтрализация кислоты щелочью — в водной фазе.



n-толуидин

N-ацетил-*n*-толуидин

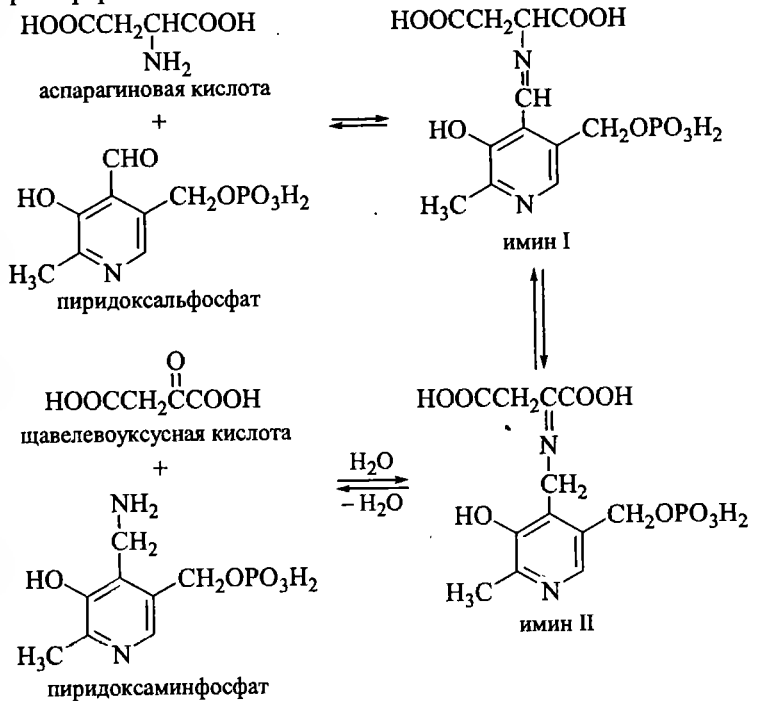
Ацилирование можно осуществить и в безводной среде, например, в сухом эфире, в присутствии третичного амина или пиридина, которые связывают HHal.

Реакции ацилирования часто применяют для защиты аминогруппы, как отмечено в главе XXII.

Образование иминов при взаимодействии первичных аминов с альдегидами и кетонами описано в главе XIX. Устойчивые имины, основания Шиффа, образуются в реакциях ароматических аминов с альдегидами или кетонами.

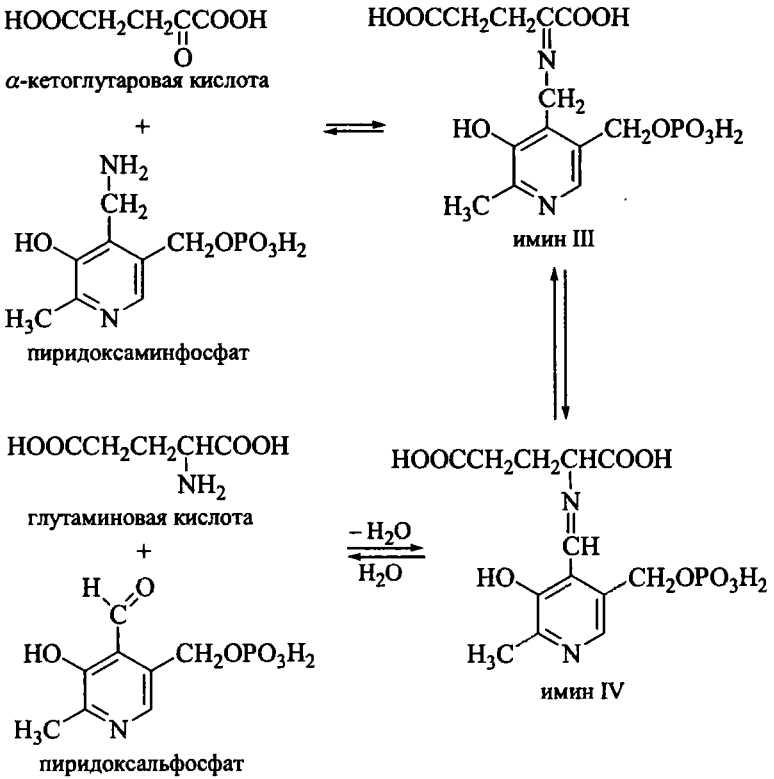
анилин — бензальдегид — бензилиденанилин, основание Шиффа

Обратимый характер реакции образования иминов имеет важное биологическое значение и реализуется при метаболизме аминокислот в биосистемах в процессах *переаминирования* с участием пиридоксальфосфата и аминотрансфераз.



В результате дезаминирования аспарагиновая кислота превращается в щавелевоуксусную кислоту, а пиридоксальфосфат — в пиридоксаминофосфат. Последний участвует в аминировании α-кетокислот, например, при биосинтезе глутаминовой кислоты из *D*-глюкозы.

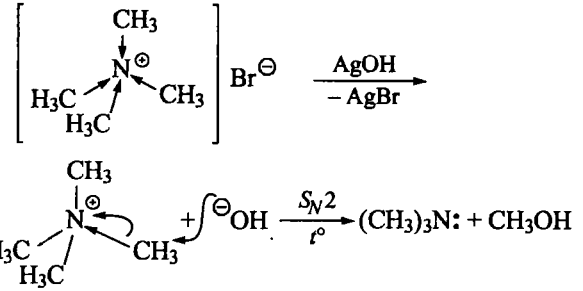
В обоих сопряженных процессах — аминирования и дезаминирования — ключевыми являются стадии изомеризация имин I ⇌ имин II и имин III ⇌ имин IV.



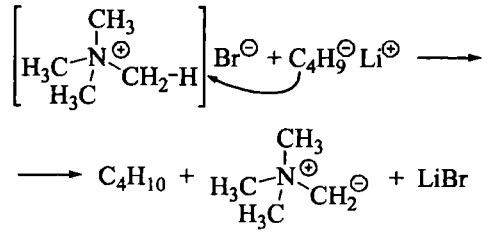
Нуклеофильное замещение. Атака аминов нуклеофильными реагентами и замещение аминогруппы с разрывом связи C–N чрезвычайно затруднены двумя обстоятельствами. Во-первых, группы $^{\ominus}NH_2$ или $^{\ominus}NR_2$ являются очень

плохими уходящими группами, и примеры сильных нуклеофилов, способных вытеснить их, неизвестны. Во-вторых, конкурентно более предпочтительной является атака реагента на атом водорода, связанный с азотом в первичных и вторичных аминах.

Поскольку в четвертичных аммониевых катионах отсутствует связь N–H, атаке нуклеофилом (основанием) подвергается или атом углерода связи C–N, на котором из-за смещения электронов к аммонийному атому азота имеется значительный частичный положительный заряд, или атом водорода связи C_β–H, обладающий повышенной кислотностью по той же причине. В первом случае осуществляется нуклеофильное замещение функциональной группы (амино), а во втором — отщепление. В случае катиона тетраметиламмония естественно реализуется только первая реакция.

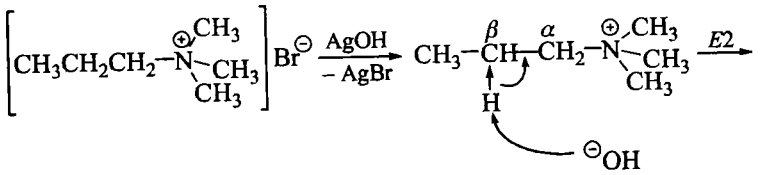


Такие сильные нуклеофильные реагенты, как литийорганические соединения, при взаимодействии с тетраметиламмонийгалогенидами вместо продукта нуклеофильного замещения образуют илиды:



метилилид триметиламмония

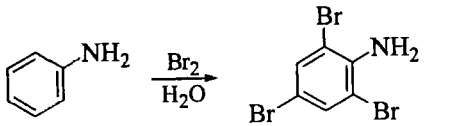
Реакции отщепления типа *E*2 реализуются при *расщеплении по Гофману* четвертичных аммониевых солей с углеводородными радикалами, имеющими C_β–H связи, с образованием алкенов и третичного амина:



$$\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O$$

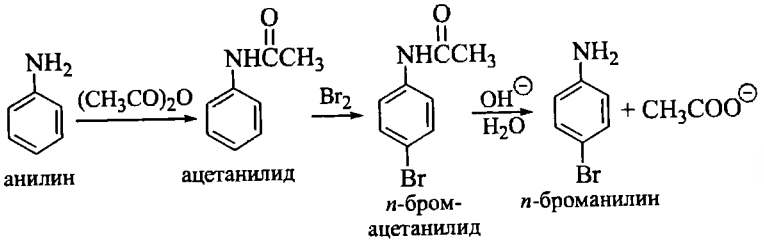
Реакции электрофильного замещения в ароматических аминах идут в *о*-, *п*-положения с повышенной легкостью вследствие активирующего и *о*-, *п*-ориентирующего влияния NH_2 группы.

Бромирование и *хлорирование* бромной или хлорной водой ароматических аминов, подобно соответствующим реакциям фенолов, идет легко. В случае анилина образуются тригалогенамины.



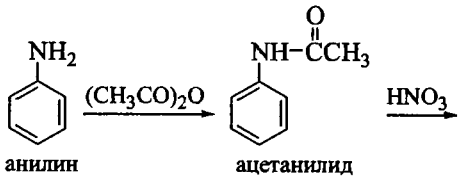
анилин — 2,4,6-трибромanилин

Моногалогенамины получают галогенированием анилидов с последующим удалением ацильной группы гидролизом.

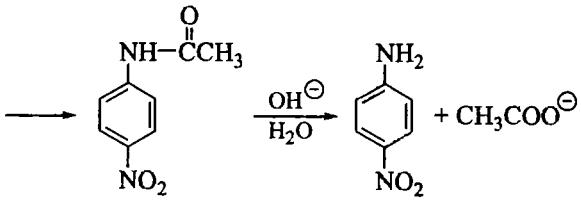


анилин — ацетанилид — *п*-бромацетанилид — *п*-броманилин

Нитрование ароматических аминов также проводят с предварительным ацилированием аминогруппы. В противном случае идет окисление аминов.

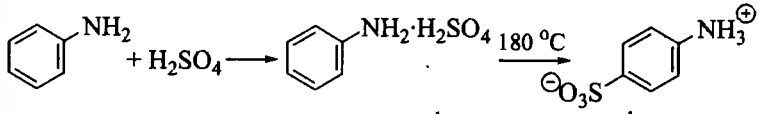


анилин — ацетанилид



п-нитроацетанилид — *п*-нитроанилин

Сульфирование ароматических аминов можно осуществить, получив действием конц. H_2SO_4 бисульфатамин и подвергая твердую соль нагреванию («запекание»).

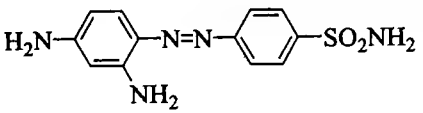


анилинсульфат — сульфаниловая кислота

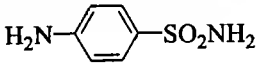
Сульфаниловая кислота растворима в горячей воде и практически не растворима в органических растворителях, не имеет четкой температуры плавления, разлагаясь при 280–300 °С. Такие свойства сульфаниловой кислоты можно объяснить ее биполярной структурой.

Огромный практический интерес представляют амиды сульфаниловой кислоты (сульфаниламиды), многие из которых являются эффективными лекарственными препаратами.

Впервые антибактериальные свойства сульфаниламидов обнаружили в 1934 году Ф. Митш, И. Кларер, Г. Домагк на примере красного стрептоцида.

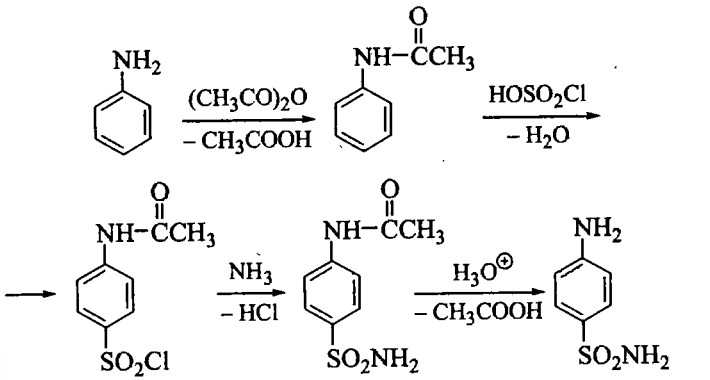


красный стрептоцид



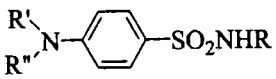
n-сульфаниламид
(белый стрептоцид)

Дальнейшие исследования показали, что эффективным антимикробным средством является *n*-сульфаниламид (белый стрептоцид, или просто стрептоцид), который лежит в основе всех сульфаниламидных препаратов. Современный промышленный способ получения сульфаниламида основан на хлорсульфировании ацетанилида хлорсульфоновой кислотой:



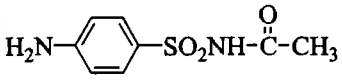
белый стрептоцид

Многочисленные вариации структуры сульфаниламидов направлены на создание производных типа

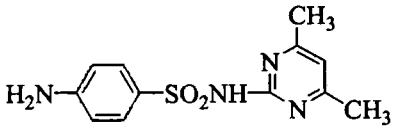


Из огромного числа исследованных соединений этого типа в медицинскую практику было введено менее двух десятков [95, с. 477–491].

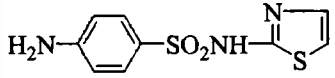
Сульфаниламидные препараты сыграли огромную роль во время второй мировой войны, сохранив жизнь сотням тысяч больных и раненых, так как более эффективных средств против стрептококковых, пневмококковых, стафилококковых, гонококковых, менингококковых микроорганизмов, некоторых вирусов, при лечении ран, гангрен в то время практически не было. Основной механизм действия сульфаниламидных препаратов — генерирование в организме незамещенного сульфаниламида (R', R", R = H) и его конкуренция с *n*-аминобензойной кислотой за взаимодействие с определенными ферментами в микробной клетке. В результате связывания этих ферментов сульфаниламидом останавливается рост микроорганизмов. К сожалению, интенсивное применение определенного сульфаниламида приводит к появлению устойчивых штаммов микроорганизмов, что значительно снижает эффективность препарата. Примеры некоторых используемых сульфаниламидов приводятся ниже.



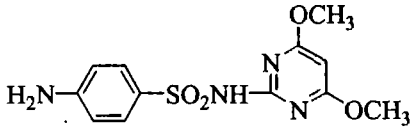
альбуцид (сульфацил)



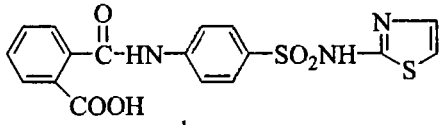
сульфадимезин



норсульфазол

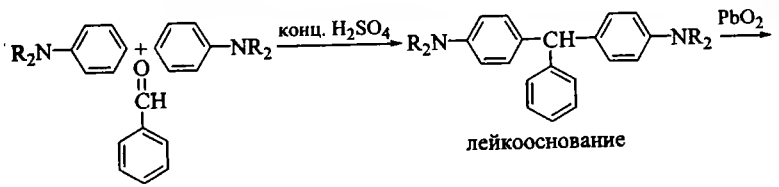


сульфадиметоксин

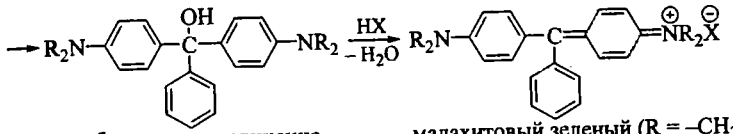


фталазол

Реакции конденсации ароматических аминов с альдегидами протекают так же легко, как и с фенолами. Такие реакции с участием моно- или диалкилзамещенных анилинов и бензальдегида приводят к образованию ди-, триарилметановых красителей.



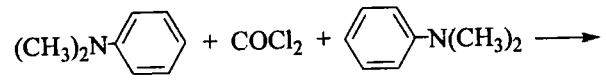
лейкооснование



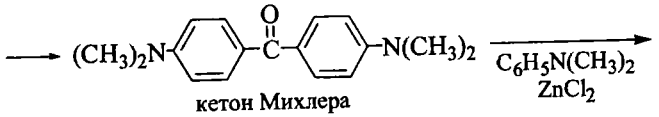
карбинольное соединение

малахитовый зеленый (R = $-CH_3$)
бриллиантовый зеленый (R = $-C_2H_5$)

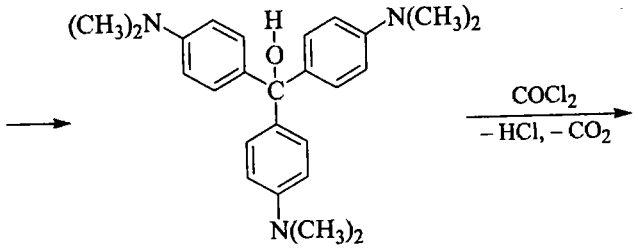
В качестве карбонильной компоненты могут быть использованы формальдегид, кетоны, фосген, фталевый ангидрид и т. д. Например, конденсацией фосгена с N,N-диметиланилином получают кетон Михлера, который далее используется в синтезе триарилметановых красителей.



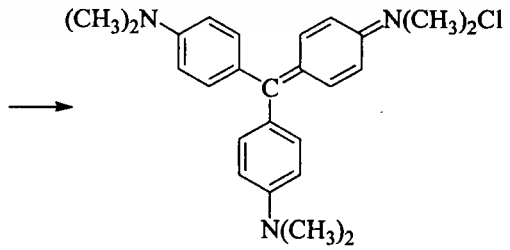
N,N-диметиланилин



кетон Михлера

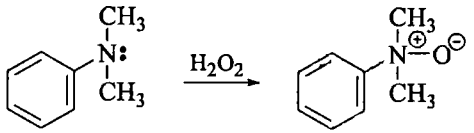


карбинольное соединение



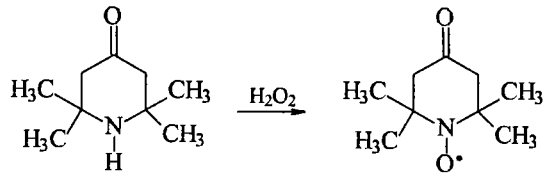
кристаллический фиолетовый (метилвиолет)

Реакции окисления аминов идут как по C_α–H связи, так и по атому азота, который, в отличие от кислорода, обладает разными степенями окисления (табл. 24-1), в то время как реакции окисления спиртов идут обычно только с участием C_α–H связи. Характер окисления аминов зависит от наличия связей N–H, природы углеводородного радикала, типа окислителя. Окисление по аминогруппе без вовлечения радикала характерно для перекисей. Практический интерес представляет окисление третичных аминов, которое идет с образованием диамагнитных оксидов (N-окисей).



N,N-диметилаланин-N-оксид

При окислении пространственно-затрудненных вторичных аминов, например, триацетонамина (см. главу XIX), образуются иминоксильные радикалы (парамагнитные).

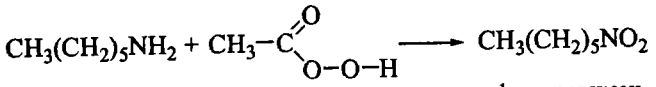


триацетонамин

2,2,6,6-тетраметил-
4-оксопиперидин-1-оксил

Иминоксильные радикалы получают также окислением гидроксиламинов, оксимов из нитронов, нитрозо-, нитросоединений. В настоящее время они находят разнообразное применение в качестве спиновых меток, ингибиторов радикальных реакций, фотосенсибилизаторов и т. д. Химия стабильных иминоксильных радикалов интенсивно развивается с 60-х годов XX века (Э. Г. Розанцев, Л. Б. Володарский).

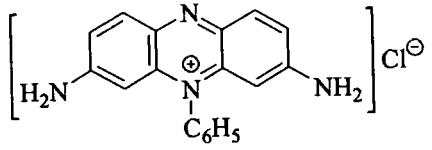
Первичные алифатические амины могут быть окислены до нитросоединений перекисью водорода или перекисными кислотами (надкислотами) с выходом до 30%.



Окисление алифатических и ароматических аминов действием $KMnO_4$ или $Na_2Cr_2O_7$ идет по аминогруппе с вовлечением углеводородных радикалов, с образованием сложной смеси продуктов окисления.

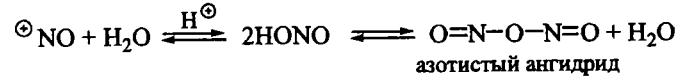
Первичные ароматические амины окисляются особенно легко, даже кислородом воздуха при хранении. В результате такого окисления образуются иминохиноны, хиноны, полимерные производные хинондиимина сложного состава (анилиновый черный) и др.

Окислением неочищенного анилина У. Перкин получил в 1856 г. первый промышленный синтетический краситель *мовеин* — смесь, одним из компонентов которой является феносафранин:

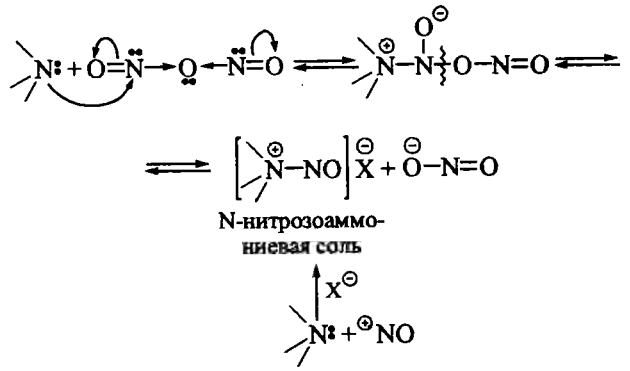


Реакция аминов с азотистой кислотой HNO_2 — одна из важнейших для этого класса органических соединений.

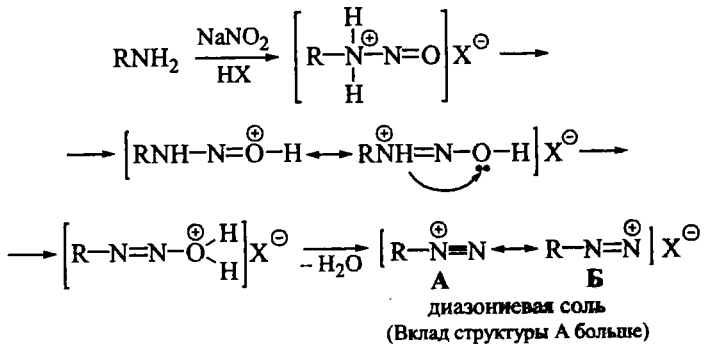
Направление и характер продуктов реакции зависят от того, является ли амин первичным, вторичным, третичным, алифатическим или ароматическим. Действующим началом азотистой кислоты являются нитрозокатион $^{\oplus}NO$ или азотистый ангидрид, которые образуются следующим образом:



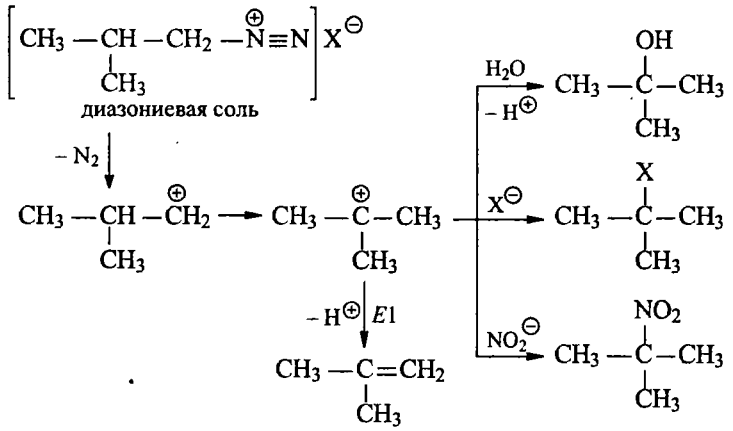
Далее с амином они образуют основной промежуточный продукт — N-нитрозоаммониевую соль, последующие превращения которой зависят от структуры амина.



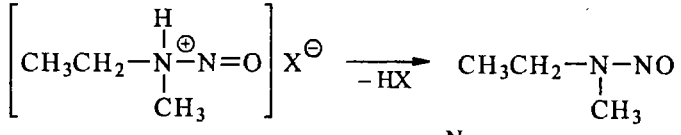
Первичные амины. Конечными продуктами реакции первичных аминов с HNO_2 являются диазониевые соли.



В кислотном растворе соли диазония, получаемые из ароматических аминов, при 0–5 °С относительно устойчивы и могут быть использованы для дальнейших превращений. Диазониевые соли, приготовленные из алифатических аминов, в условиях диазотирования обычно сразу разлагаются с выделением азота и генерированием карбокатионов, которые, реагируя с присутствующими в растворе нуклеофилами (как правило, с водой) или претерпевая перегруппировку, образуют смесь продуктов, в которой превалирует продукт, соответствующий наиболее устойчивому карбокатиону:

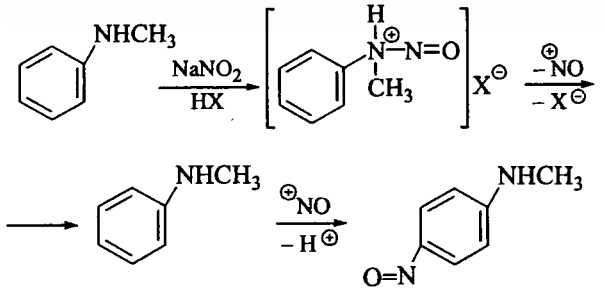


Вторичные амины при взаимодействии с HNO_2 образуют N-нитрозокатионы, которые превращаются в нитрозоамины:



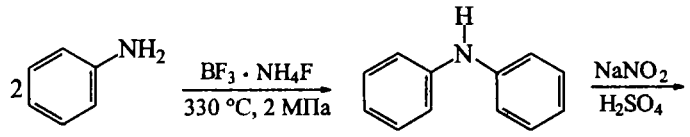
N-нитрозометилэтиламин

а в случае ароматических аминов перегруппировываются по механизму электрофильного замещения в *п*-нитрозоанилины:

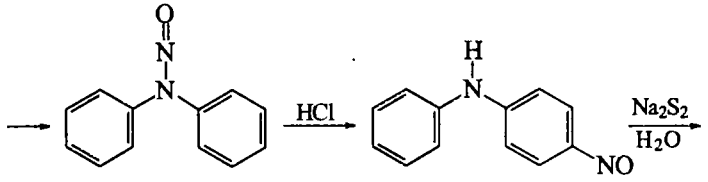


п-нитрозо-N-метиланилин

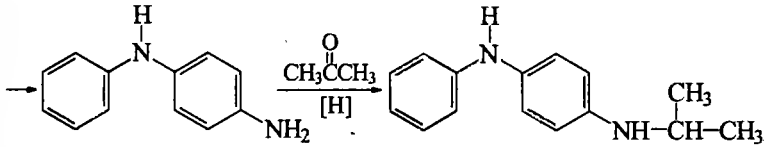
Практическое применение реакции нитрозирования вторичных аминов проиллюстрируем на примере промышленного синтеза диафена ФП, широко применяемого в качестве стабилизатора полимерных материалов.



дифениламин

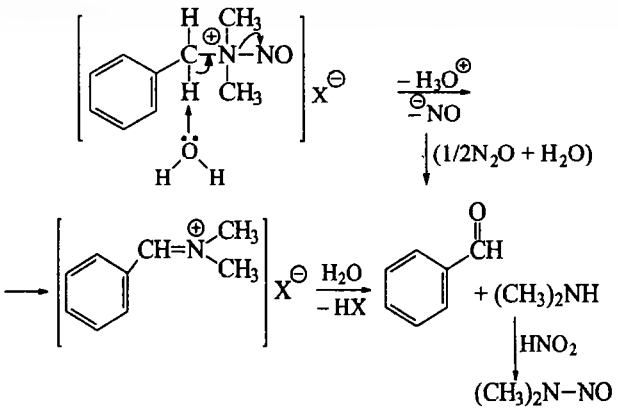


N-нитрозодифениламин N-фенил-*п*-нитрозоанилин

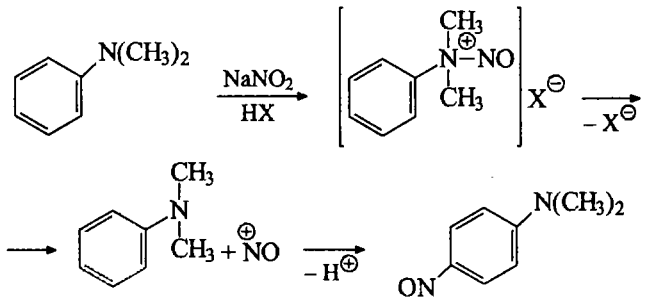


N-фенил-*п*-фенилендиамин N-фенил-N'-изопропил-*п*-фенилендиамин (диафен ФП)

Третичные амины алифатического типа при взаимодействии с HNO_2 образуют альдегид и нитрозоамин:



а ароматические — *n*-нитрозопроизводные:



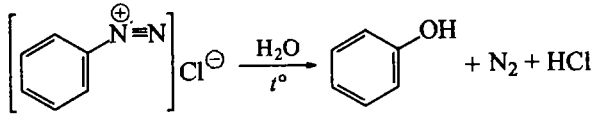
n-нитрозо-N,N-диметиланилин

24.3. Диазониевые соли

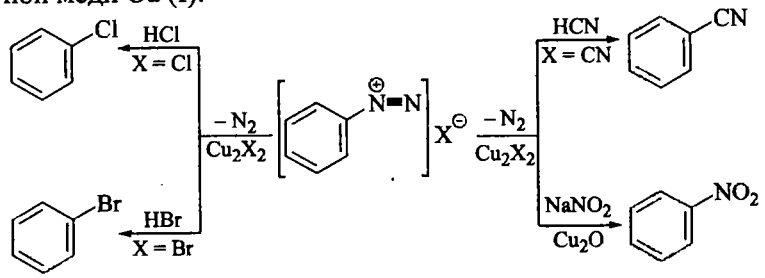
Как указывалось выше, первичные ароматические амины в результате взаимодействия с азотистой кислотой образуют диазониевые соли, устойчивые в кислотном растворе при температурах, как правило, не выше +5 °С. Эта реакция носит название *реакции диазотирования*. Особый интерес и широкое применение в органическом синтезе диазониевых солей обусловлены их высокой реакционной способностью, легкостью протекания реакций с нуклеофилами как с выделением, так и без выделения азота.

24.3.1. Реакции замещения диазогруппы

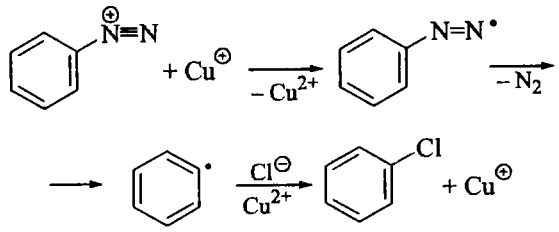
Образование фенолов из диазониевых солей идет легко при нагревании (обычно кипячении) их кислотных водных растворов. По этой причине реакции с участием диазониевых солей, как правило, осуществляют немедленно после их приготовления при температуре не выше +5 °С. При более высоких температурах, в том числе комнатной, водные растворы диазониевых солей медленно разлагаются до фенолов.



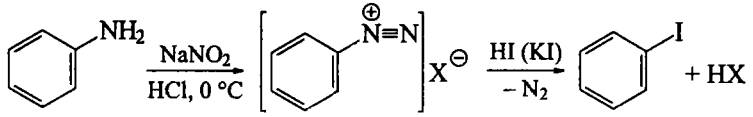
Реакции Зандмейера позволяют осуществить замещение диазониевой группы на хлор-, бром-, нитро- и циангруппу в присутствии соответствующих солей одновалентной меди Cu (I):



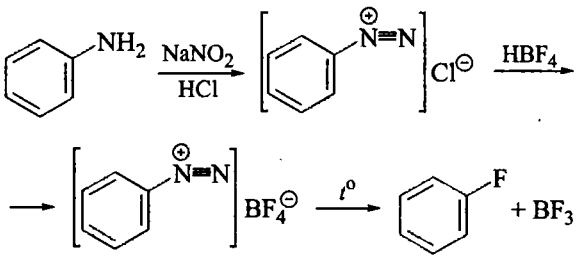
Роль меди в этих реакциях не совсем ясна, возможно, $Cu^{\oplus}$ восстанавливает диазониевые соли и способствует образованию арилрадикала, который далее в присутствии большого количества ионов Cu^{2+} превращается в продукт замещения:



Замещение на иод при действии иодистоводородной кислоты HI не требует участия катализатора:



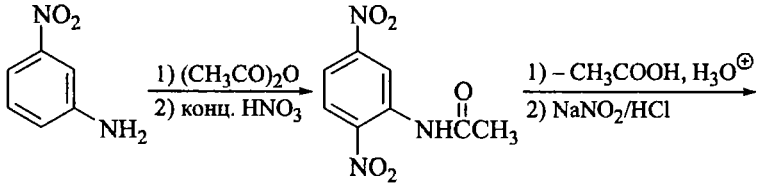
Реакция Шимана позволяет получать ароматические фторпроизводные превращением диазониевых солей в тетрафторбораты диазония, которые выделяют и подвергают термическому разложению:



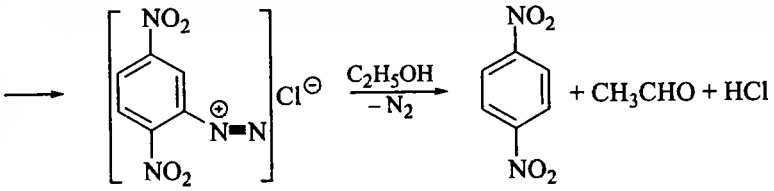
фторбензол

Эта реакция, подобно реакции гидролиза (см. выше), включает промежуточное образование фенилкатиона.

Замещение диазогруппы водородом, имеющее большое практическое значение, происходит при обработке растворов диазониевых солей мягкими восстановителями, такими, как спирты, фосфорноватистая кислота H_3PO_2, формальдегид в щелочном растворе. Эту реакцию применяют для синтеза недоступных или труднодоступных другими методами соединений. Вот пример такого синтеза — получение *п*-динитробензола:



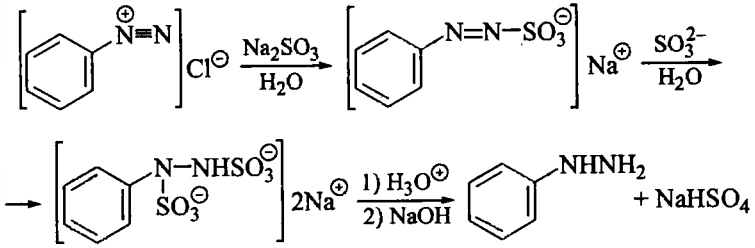
м-нитроанилин 2,5-динитроацетанилид



2,5-динитрофенилдиазоний хлорид *п*-динитробензол

24.3.2. Реакции без выделения азота

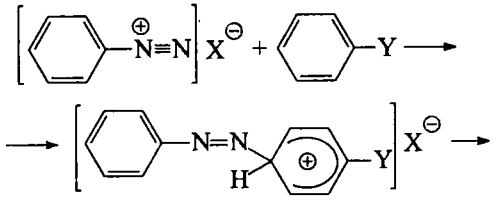
Восстановление до арилгидразинов можно осуществить сульфитом натрия Na_2SO_3, хлоридом олова $SnCl_2$ путем электролиза.

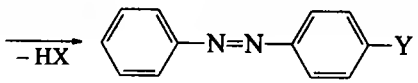


фенилгидразин

Фенилгидразин широко используется для получения гидразонов с целью идентификации и установления строения альдегидов, кетонов, сахаров, в органическом синтезе.

Азосочетание диазониевых солей, полученных диазотированием ароматических аминов (диазосоставляющая), с ароматическими соединениями, активированными сильными электронодонорными заместителями, лежит в основе синтеза многих практически важных продуктов, таких, как красители, индикаторы и т. д.

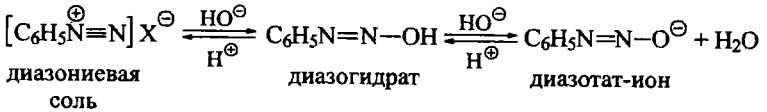




азосоединение

Азосочетание является типичной реакцией электрофильного замещения, в которой катион диазония выполняет роль, как правило, слабого электрофила. В качестве активирующей субстрат группы Y могут выступать такие электронодонорные заместители, как $-O^{\ominus}$, $-NR_2$, хуже –OH, –OR. Влияние pH на скорость реакции азосочетания показано на рис. 24.1 [11, т. 2, с. 295].

Снижение скорости реакции при pH выше 9–10 связано с образованием диазогидрата и диазотат-иона, не обладающих электрофильностью:



диазониевая соль — диазогидрат — диазотат-ион

При pH ниже 5 амины превращаются в аммонийные ионы типа $-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-\overset{\oplus}{N}H_2R$, $-\overset{\oplus}{N}HR_2$, которые являются акцепторами. Группы

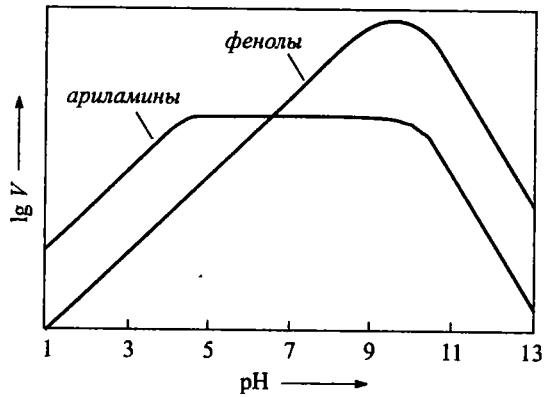
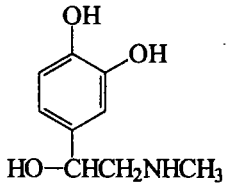


Рис. 24.1. Изменение скоростей азосочетания ариламинов и фенолов в зависимости от pH

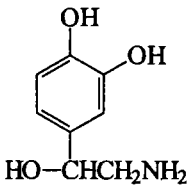
–OH и –OR являются недостаточно сильными электронодонорными заместителями, и азосочетание становится возможным в случае относительно активных диазониевых солей.

24.4. Природные амины

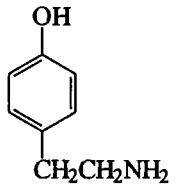
Природные амины животного происхождения, так называемые «биогенные» амины, являются продуктами декарбоксилирования аминокислот. Такие соединения, содержащие аминогруппы, — адреналин, норадреналин, серотонин, гистамин, тирамин — участвуют в регуляции центральной нервной, пищеварительной, выделительной, эндокринной, сердечно-сосудистой и других систем.



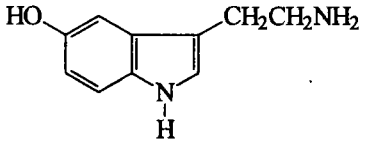
адреналин



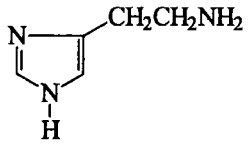
норадреналин



тирамин

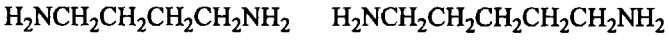


серотонин



гистамин

Гистамин играет важную роль в развитии аллергических реакций. Продукты метаболизма аргинина и лизина — путресцин и кадаверин — являются ядами, ответственными за отравление испорченным мясом, и во многом определяют трупный запах.



путресцин (1,4-бутандиамин) — кадаверин (1,5-пентандиамин)

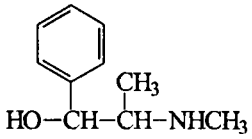
Триметиламин, обуславливающий характерный запах рыбы, содержится в селедочном рассоле.

Амины растительного происхождения, *алкалоиды*, широко распространены в природе. По своему строению они чрезвычайно разнообразны, обычно содержат гетероциклическое ядро и отличаются высокой физиологической активностью. Алкалоиды рассмотрены в главе XXVI, посвященной гетероциклам.

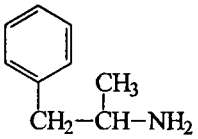
24.5. Практическое значение аминов

Амины, чаще в виде полифункциональных производных, находят самое разнообразное применение, являясь обычно полупродуктами в органических синтезах.

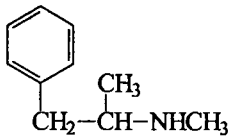
Лекарственные, физиологически активные вещества. Ранее приводились примеры многочисленных лекарственных веществ, получаемых с применением аминов, таких, как новокаин, спазмолитин, парацетамол, сульфаниламидные препараты. Широкое применение нашли соединения с упрощенной адреналиновой структурой, такие, как эфедрин (алкалоид), амфетамин, первитин и др.



эфедрин



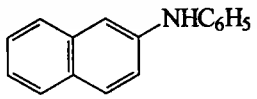
амфетамин



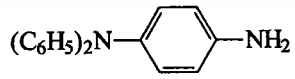
первитин

Эти соединения, обладая структурой, близкой к структуре адреналина, вступают с ним в конкуренцию и благодаря схожему механизму действия оказывают стимулирующее, возбуждающее действие, но более сильное и продолжительное, по своему характеру наркотическое и допинговое.

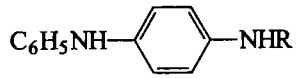
Химические добавки к полимерам. Амины нашли широкое применение в качестве термо- и светостабилизаторов, антирадов (вещества, повышающие стойкость к ионизирующему облучению) полимерных материалов, особенно каучуков, резин, полиамидов. Наряду с диафеном ФП, описанным выше, в качестве примера приведем следующие соединения:



N-фенил-*β*-нафтиламин
(неозон Д)

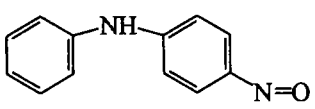


N,N-дифенил-*n*-фенилендиамин

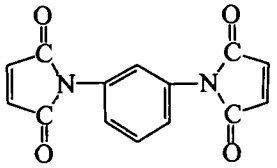


N-фенил-N'-алкил-*n*-фенилендиамин
С-798 (R = C_7–C_9 — алкил)

Эффективными модификаторами резин, вулканизирующими агентами служат дифенам 4Н и малеимид Ф:

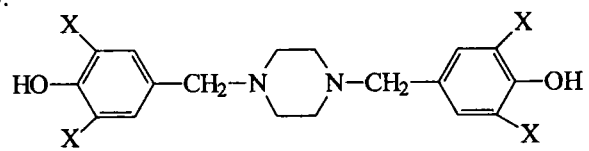


n-нитрозодифениламин
(дифенам 4Н)

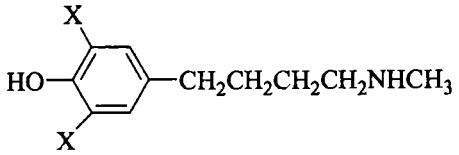


м-фенилендималеимид
(малеимид Ф)

Хорошими стабилизаторами по отношению к различным воздействиям зарекомендовали себя аминофенолы, например:



N,N'-бис[3,5-ди(-*трет*-бутил)-4-гидроксибензил]пиперазин
(фенол-85)



4-[3,5-ди(-*трет*-бутил)-4-гидроксифенил]-бутилметиламин

где X — *трет*-бутил

Мономеры для синтеза полиамидов. Одним из обязательных компонентов при синтезе полиамидов являются диамины. Из алифатических диаминов наиболее известен гексаметилендиамин, используемый при синтезе найлона-6,6 (фирма Du Pont) (см. главу XXI). Получают этот диамин гидрированием динитрила адипиновой кислоты:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{KCN} N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}N \longrightarrow$$

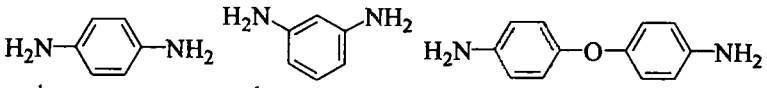
$$\xrightarrow[Ni]{H_2} N{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}C{\equiv}N \longrightarrow$$

адипонитрил

$$\xrightarrow[Ni]{H_2} H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

гексаметилендиамин

Ароматические полиамиды получают на основе ароматических диаминов, таких, как *п*-фенилендиамин, *м*-фенилендиамин, ди(*п*-аминофениловый) эфир:



п-фенилендиамин *м*-фенилендиамин ди(*п*-аминофениловый) эфир

Последний представляет особый интерес, так как волокна из полиамидоэфиров, полученных на его основе, обладают при сохранении термостойкости более высокой гибкостью, что важно при изготовлении, например, космических скафандров (глава XXI). Синтез этого диамина ведется по следующей схеме (Н. К. Данилова, С. М. Шейн, В. Н. Бойко):

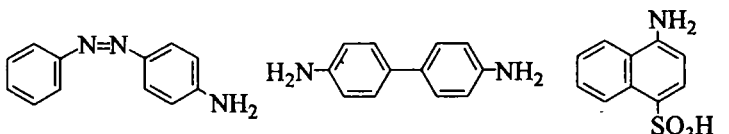
$$Cl{-}C_6H_4{-}NO_2 + O_2N{-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow[K_2CO_3]{\text{нитробензол}}$$

$$\longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_4{-}NO_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Zn}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_4{-}NH_2$$

Красители являются важнейшей областью практического применения ароматических аминов. Примеры триарилметановых и азокрасителей на основе ароматических аминов были приведены ранее. Огромное разнообразие применяемых на практике красителей этих классов связано с вариацией цвета, растворимости, устойчивости по отношению к различным воздействиям, способности связываться, реагировать с поверхностью окрашиваемого материала и т. д.

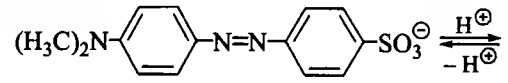
Первый азокраситель — *п-аминоазобензол* (анилиновый желтый) (П. Грисс, 1859 г.) был недостаточно стоек и не нашел широкого применения. Один из известных азокрасителей *конго красный* хорошо красит хлопковые волокна за счет $-NH_2$ и $-SO_3Na$ групп, реагирующих с –OH группами целлюлозы (водородные связи), и является в настоящее время одним из широко применяемых азокрасителей, который получают из бензидина (диазосоставляющая) и нафтионовой кислоты (азосоставляющая):



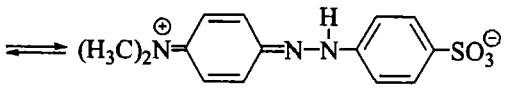
анилиновый желтый бензидин нафтионовая кислота

конго красный

Окраска некоторых азокрасителей зависит от pH среды, то есть они являются индикаторами, например, *метиловый оранжевый*:

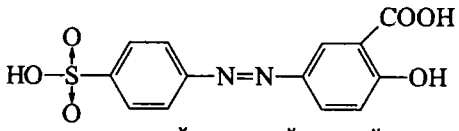


(желтый, pH > 7)
метиловый оранжевый
(метилоранж, гелиантин)

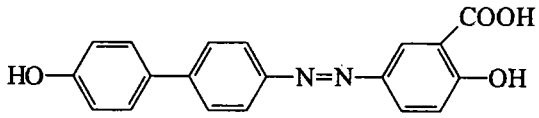


(красный, pH < 7)

Прочность красителя к стирке и свету сильно увеличивается при образовании ими прочных комплексов с металлами. Такие красители называют протравными. Примерами являются *кислотный хромовый желтый*, *алмазный флавин G*:

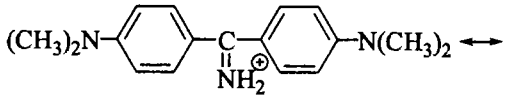


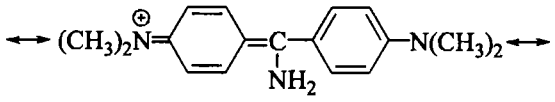
кислотный хромовый желтый

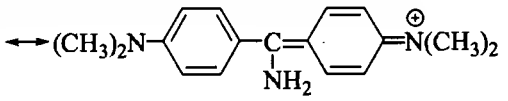


алмазный флавин G

Из ди- и триарилметановых красителей практически значимы *аурамин*, основной краситель шерсти, шелка, хлопка, кожи, бумаги:

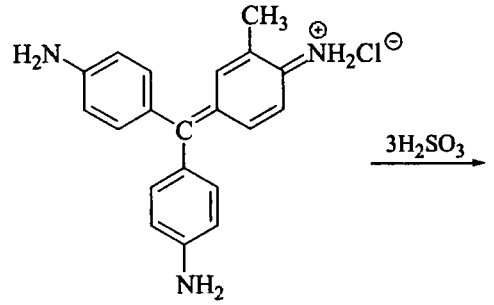




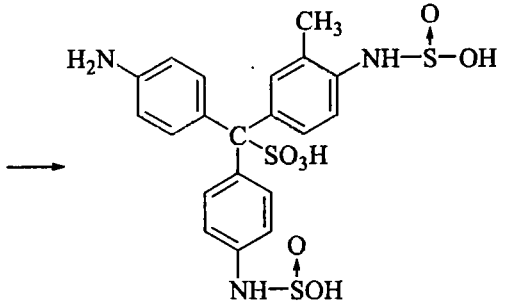


аурамин

и *фуксин*, образующий в воде и этаноле темно-красные растворы и используемый для крашения бумаги, кожи и др.; фуксинсернистая кислота — реагент на альдегидную группу:

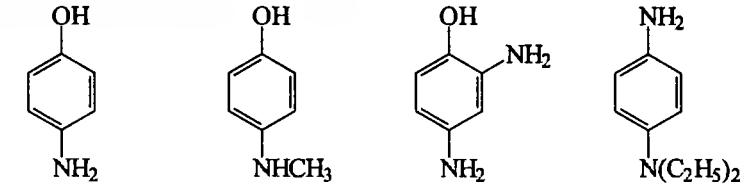


фуксин
(красный)



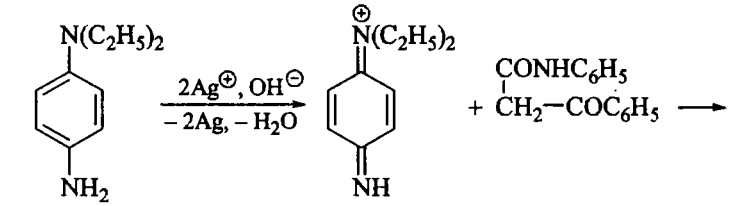
фуксинсернистая кислота
(бесцветная)

Фотореактивы. Аминофенолы и диамины являются сильными восстановителями, поэтому они применяются как проявители — например, в черно-белой фотографии *параамидофенол, метол, амидол,* в цветной фотографии — N,N-диэтил-*п*-фенилендиамин:

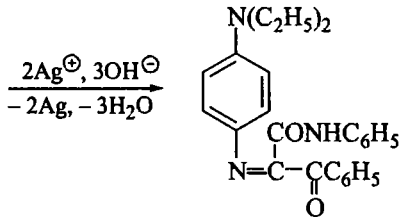


п-аминофенол (параамидофенол) | *п*-(N-метиламино)-фенол (метол) | 2,4-диаминофенол (амидол) | N,N-диэтил-*п*-фенилендиамин

В процессе проявления последний превращается в красители — желтого типа:

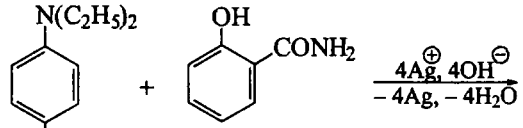


проявитель | хинондииммоний катион | желтый компонент

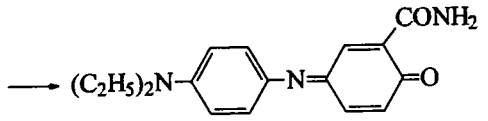


желтый краситель

сине-зеленого типа:

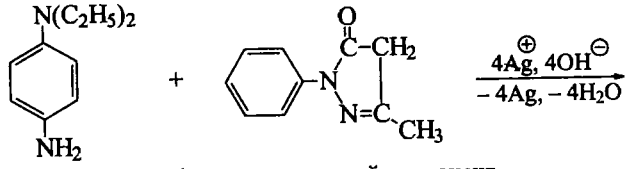


проявитель | сине-зеленый компонент

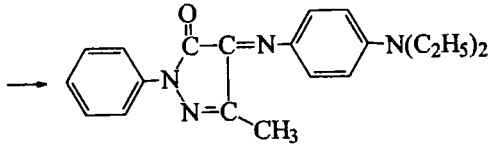


сине-зеленый краситель

фуксиново-красного типа:



проявитель | фуксиново-красный компонент



фуксиново-красный краситель

Комбинации желтого, сине-зеленого и фуксиново-красного красителей разных соотношений в каждом из трех фоточувствительных слоев в зависимости от интенсивности компонентов поглощаемого цвета позволяют осуществить необходимую цветопередачу.

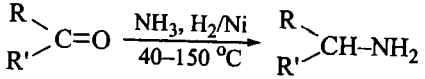
При изготовлении цветной пленки на подложку из ацетата целлюлозы наносят четыре слоя. Верхний содержит AgBr и бесцветный желтый компонент, второй — коллоидное серебро, третий — AgBr и фуксиново-красный компонент, четвертый — AgBr и сине-зеленый компонент. Темную проявленную пленку осветляют путем удаления серебра его окислением до $Ag^{\oplus}$ действием $K_3[Fe(CN)_6]$ и фиксируют раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Изображение на цветной пленке получается только с помощью красителей. Проявленная и отфиксированная пленка, в отличие от черно-белой, не содержит серебра.

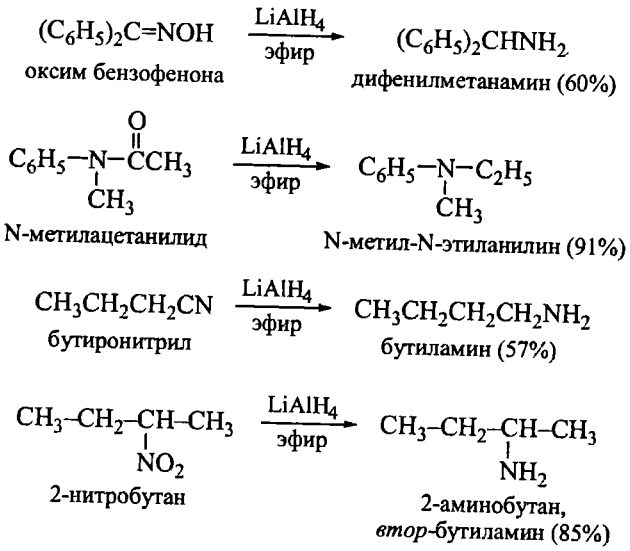
24.6. Получение аминов

Алифатические амины получают в основном алкилированием аммиака или первичных, вторичных аминов ал-

килгалогенидами или, лучше, спиртами, восстановлением азотсодержащих соединений — иминов, оксимов, амидов, нитрилов, нитросоединений каталитически водородом над Ni, Pt, Pd, гидридами (наиболее удобен $LiAlH_4$). Примеры реакций приводятся ниже.



Восстановительное алкилирование альдегидами и кетонами в избытке аммиака дает первичные амины. При недостатке аммиака образуются вторичные и третичные амины. Пример практического применения реакции в синтезе диафена ФП дан выше в этой главе.



Специальные методы — синтез Габриэля с использованием фталимида, расщепление амидов по Гофману, перегруппировки Курциуса, Шмидта — см. в [1, 11].

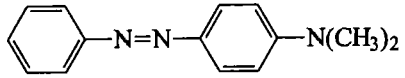
Ароматические амины получают главным образом восстановлением легкодоступных нитросоединений (см. выше).

24.7. Экологическое послесловие

Производства, связанные с получением и применением аминов, относятся в основном к малотоннажным; спецификой их многоэтапных, тонких, сложных, требующих высокой квалификации персонала технологий является необходимость использования и получения часто высокотоксичных соединений, например, фосгена, цианатов, сероуглерода, тяжелых металлов и т. д. Другой особенностью таких производств являются многокомпонентные токсичные, экологически опасные сточные воды и выбросы в атмосферу.

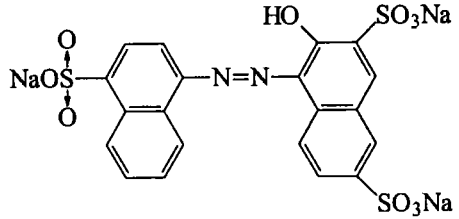
Внедрение новых, более безопасных технологий, например, отказ от традиционных восстановителей типа сульфидов аммония, натрия, гидросульфида натрия, ди-, полисульфидов, металлов (железа, олова, цинка) в кислых средах и переход к каталитическому гидрированию позволяет резко уменьшить вредные выбросы и стоки.

Кардинальным решением является полный отказ от производства ядовитых, вредных для здоровья химических продуктов в случаях, когда это возможно. Необходимо помнить о том, что многие нитро- и нитрозосоединения, ароматические амины, почти все азокрасители обладают канцерогенными свойствами. Например, запрещены к применению в пищевых продуктах *п-диметиламиноазобензол*, до 70-х годов использовавшийся для подкрашивания сливочного масла:



п-диметиламиноазобензол
(масляный желтый)

амарант, которым окрашивали пищевые продукты, косметические средства, лекарственные препараты:



амарант (красный II)

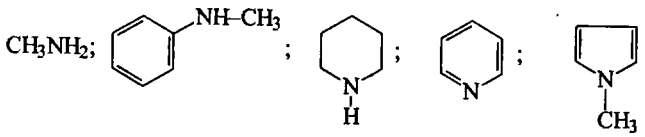
Есть необходимость постановки вопроса о полном запрещении применения азокрасителей в пищевых продуктах, косметических средствах, лекарственных препаратах, ужесточении процедур их сертификации.

Хотя среди технических красителей продукты анилино-красочной промышленности являются одними из наиболее широко распространенных, необходимо всегда иметь в виду эколого-гигиенические аспекты их применения.

Задачи и упражнения

1. Приведите формулы *всех* изомерных аминов состава $C_4H_{11}N$. Дайте названия всем изомерам.

2. Расположите следующие амины в ряд по увеличению основности. Дайте объяснение.

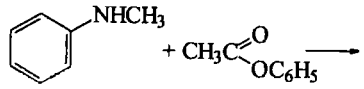


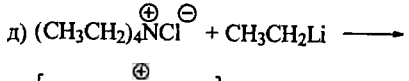
3. Укажите результаты реакций:

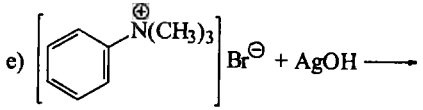
а) $(CH_3)_2NH + HCl \longrightarrow$

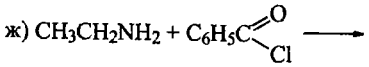
б) $(CH_3)_2NH + CH_3MgBr \longrightarrow$

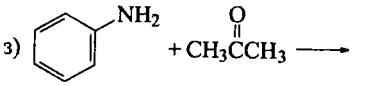
в) $CH_3CH_2NH_2 + CH_3Cl \longrightarrow$







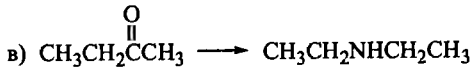




4. Как разделить смесь первичных, вторичных, третичных аминов, используя *п*-толуолсульфохлорид? (Используйте кислотные свойства сульфамидов.)

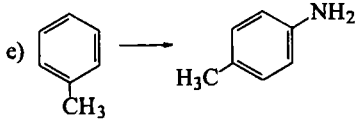
5. Как осуществить синтез следующих аминов:

а) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2NH_2$



г) $CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2$

д) $CH_3OH \longrightarrow CH_3NHCH_3$



ж) *п*-броманилина из бензола;

з) диметилбутиламина из пропилхлорида;

и) тетраметилендиамина из этилена;

к) изопропиламина из ацетилена;

л) изобутиламина из ацетона;

м) 3-аминопентана из малонового эфира;

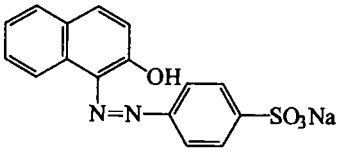
н) 2,4-динитроанилина из бензола;

о) N-метил-*п*-фенилендиамина из бензола?

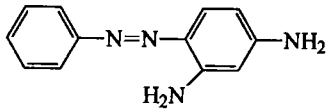
6. При действии на метилмочевину CH_3NHCNH_2 (O) азотистой кислотой и разложении сответствующего нитрозопродукта щелочью образуется диазометан CH_2N_2. Предложите механизм реакции его образования.

7. Объясните, почему в качестве окислителя ракетного топлива применяют N,N-диметилгидразин (гептил), а не его симметричный аналог N,N′-диметилгидразин. Приведите реакции, которые сопровождают окисление гептила.

8. Предложите способы синтеза азокрасителей:



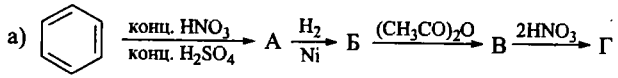
оранжевый II

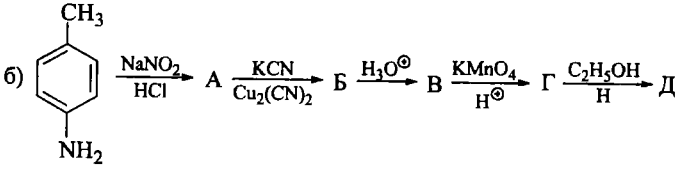


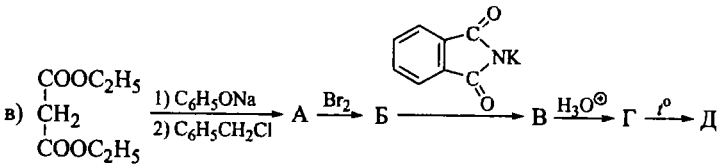
хризоидин

9. Осуществите синтезы:
а) *м*-дибромбензола из бензола;
б) *п*-динитробензола из бензола;
в) *м*-фталевой кислоты из бензола.

10. Осуществите превращения:

а) 

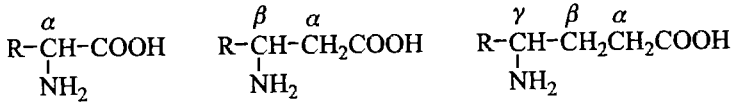
б) 

в) 

XXV. Аминокислоты, пептиды, белки

Органические соединения, содержащие одновременно амино- ($-NH_2$) и карбоксильную ($-COOH$) группы, называют аминокислотами. По аналогии с моносахаридами, для которых характерно образование эфиров по типу внутримолекулярного (циклическая форма моносахаридов) и межмолекулярного (образование ди- и полисахаридов) взаимодействия, аминокислоты способны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям $-NH_2$ и $-COOH$ групп. Эта способность предопределяет неограниченные возможности вариации структуры и свойств продуктов такого взаимодействия, чем и объясняется то огромное значение для живой природы аминокислот и пептидов, а также образующихся из них белков.

Если число моносахаридов, участвующих в образовании природных полисахаридов, очень ограничено, более того, важнейшие полисахариды, такие, как крахмал, целлюлоза и гликоген, построены исключительно из одного моносахарида, *D*-глюкозы, то аминокислот в объектах живой природы встречается более 70, но только 22 из них играют жизненно важную роль. Все они относятся к α-аминокислотам *L*-ряда, кроме глицина, и представлены в таблице 25-1.



α-аминокислота | β-аминокислота | γ-аминокислота

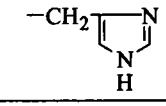
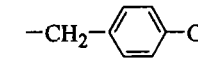
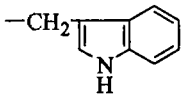
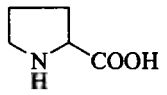
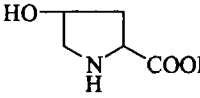
Аминокислоты, необходимые для функционирования живого организма, поступают готовыми с пищей или синтезируются самим организмом из компонентов, поступающих с пищей. Первые называют *незаменимыми аминокислотами*. Для человека незаменимыми аминокислотами являются: *валин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан.*

Таблица 25-1

Наиболее распространенные α-аминокислоты

Название (сокращение)	R	Температура плавления, °C	Изоэлектрическая точка (*pI*)	pK_a
1	2	3	4	5
Алифатические аминокислоты				
Глицин (гли)	–H	293	5,97	2,34; 9,60
Аланин (ала)	$-CH_3$	297	6,02	2,35; 9,69
Валин (вал)	$-CH(CH_3)_2$	315	5,97	2,32; 9,62
Лейцин (лей)	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	337	5,98	2,36; 9,60
Изолейцин (илей)	$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	284	6,02	2,36; 9,68
Оксиаминокислоты				
Серин (сер)	$-CH_2OH$	228	5,68	2,21; 9,15
Треонин (тре)	$-CH(OH)-CH_3$	253	6,53	2,63; 10,43
Дикарбоновые аминокислоты и их амиды				
Аспарагиновая кислота (асп)	$-CH_2COOH$	270	2,97	2,09 (α-COOH), 3,86 (β-COOH); 9,82
Аспарагин (аспн)	$-CH_2CONH_2$	236	5,41	2,02; 8,80
Глутаминовая кислота (глу)	$-CH_2CH_2COOH$	249	3,22	2,19 (α-COOH), 4,25 (γ-COOH); 9,67
Глутамин (глун)	$-CH_2CH_2CONH_2$	185	5,65	2,17; 9,13
Двухосновные аминокислоты				
Лизин (лиз)	$-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	224	9,74	2,18; 8,95 (α-NH_2), 10,53 (ε-NH_2)
Аргинин (арг)	$-CH_2CH_2CH_2NHC(=NH)NH_2$	238	10,76	2,17; 9,04 (α-NH_2), 12,48 (ион гуанидиния)

Окончание таблицы 25-1

1	2	3	4	5
Гистидин (гис)		277	7,58	1,82; 6,0 (имидазол), 9,17
Ароматические аминокислоты				
Фенилаланин (фен)	$-CH_2C_6H_5$	275	5,98	1,83; 9,13
Тирозин (тир)		344	5,65	2,20; 9,11 (α-NH_2), 10,07 (–OH)
Триптофан (три)		282	5,88	2,38; 9,39
Серосодержащие аминокислоты				
Цистеин (цис-SH)	$-CH_2SH$	178 (хлоргидрат)	5,02	1,71; 8,33 (–SH), 10,78 (α-NH_2)
Цистин (цис-S-S-цис)	$-CH_2-S-S-CH_2-$	260	5,06	1,65, 2,26 (COOH); 7,85, 9,85 (α-NH_2)
Метионин (мет)	$-CH_2CH_2-S-CH_3$	283	5,75	2,38; 9,39
Иминокислоты				
Пролин (про)		222	6,10	1,99; 10,60
Оксипролин (опро)		270	5,83	1,92; 9,73

Биосинтез аминокислот в организме человека изучается подробно в курсах биохимии [91, 92]. Многие реакции, используемые для получения аминокислот, уже рассматривались ранее в связи с синтезами аминов, карбоновых кислот. Примеры методов синтеза аминокислот приводятся в конце главы в задачах.

25.1. Строение аминокислот. Кислотно-основные свойства

Аномально высокие температуры плавления аминокислот (см. табл. 25-1) связаны с биполярной структурой их твердой фазы подобно сульфаниловой кислоте.

В водных растворах аминокислоты существуют в четырех формах:

Для превращения $H_3\overset{\oplus}{N}CH_2COOH$ в $H_2NCH_2COO^{\ominus}$ требуется два эквивалента NaOH; pH полунейтрализации при добавлении первого эквивалента основания (образуется форма В) соответствует кислоте, pK_a которой равна 2,34; при добавлении второго эквивалента образуется форма Г, что соответствует кислоте, у которой pK_a = 9,60. Значения первой и второй pK_a аминокислот приведены в табл. 25-1.

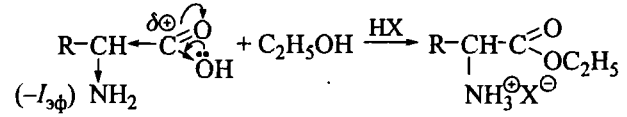
Если аминокислота находится в растворе электролита (например, NaCl) и к этому раствору подведены электроды, то в кислой среде аминокислота мигрирует к катоду, в щелочной среде — к аноду. При определенном значении pH, характерном для каждой аминокислоты, тока не будет, то есть при таком значении pH аминокислота полностью находится в биполярной форме (*цвиттер-ион* — частица с положительным и отрицательным зарядами) или наступает равенство концентраций форм А и Г. Это значение pH называют *изоэлектрической* точкой (*pI*). Разделение и анализ смесей аминокислот, основанные на зависимости скорости их движения к катоду или аноду от pH при пропускании постоянного тока, называют *электрофорезом*. Значения изоэлектрических точек (*pI*) аминокислот приведены в табл. 25-1.

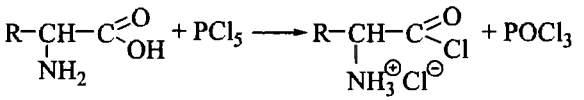
25.2. Химические свойства аминокислот

С наличием функций $-NH_2$ и $-COOH$ связаны две группы реакций аминокислот, каждая из которых характерна для одной из функций. Третья группа реакций обязана участию обеих функций одновременно.

25.2.1. Реакции по карбоксильной группе

Аминогруппа как акцептор, увеличивая значение $\delta\oplus$ на углероде карбоксильной группы, должна способствовать реакциям по карбонильной группе. Действительно, аминокислоты легко образуют сложные эфиры, ангидриды и галогенангидриды:

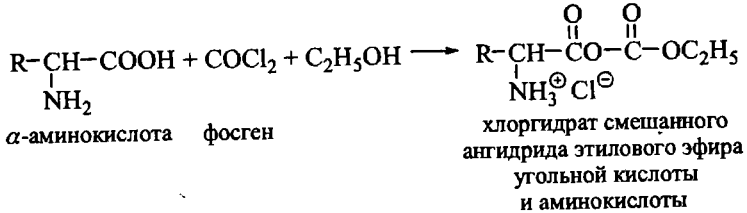




Превращение образующихся в кислой среде сложных эфиров и галогенангидридов в аммонийные соли из-за сильного электроноакцепторного влияния аммонийной группы повышает их реакционную способность в реакциях по карбонильной группе по сравнению с обычными сложными эфирами и галогенангидридами. Это один из способов активировать карбоксильную группу аминокислот в пептидном синтезе (см. ниже).

Однако более удобным и наиболее часто применяемым в настоящее время способом активации карбоксильной

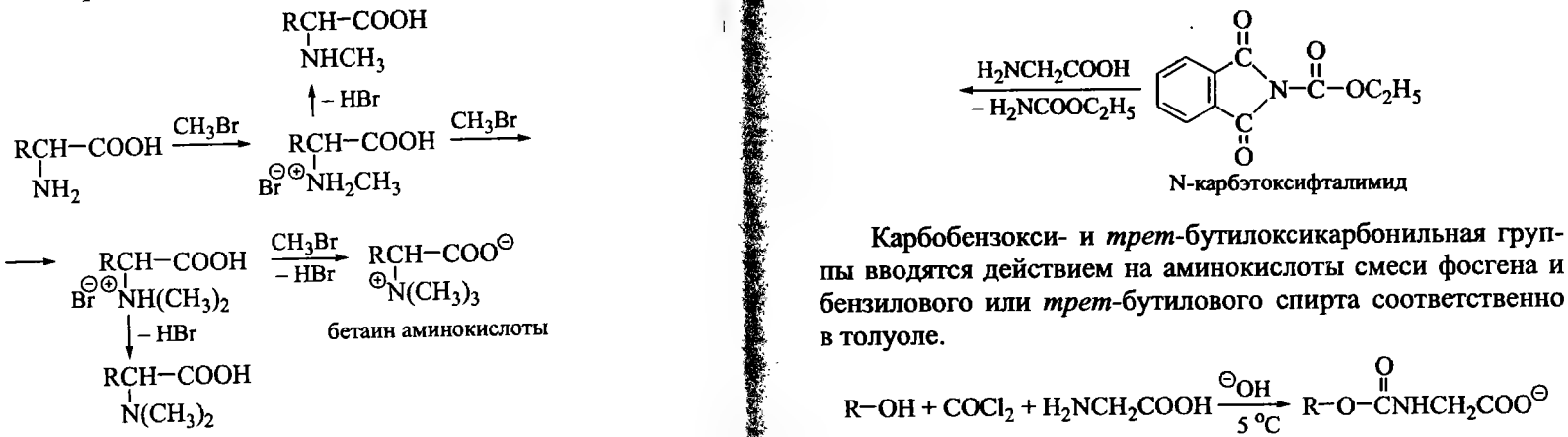
группы является превращение аминокислоты в смешанный ангидрид аминокислоты и угольной кислоты:

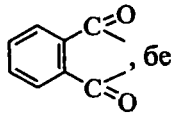


25.2.2. Реакции по аминогруппе

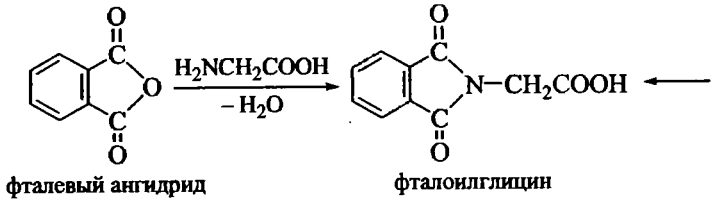
Из реакций по аминогруппе аминокислот отметим как наиболее важные алкилирование, ацилирование и диазотирование.

Алкилирование аминокислот алкилгалогенидами (S_N2 замещение в последних) идет последовательно, с образованием в конце концов четвертичной аммониевой внутренней соли — *бетаина*. Состав и содержание компонентов в продукте алкилирования зависят от соотношения реагентов и условий реакции.



Ацилирование аминокислот широко используется для защиты аминогруппы в пептидном синтезе. В качестве ацилирующих агентов могут быть использованы самые разнообразные соединения. Среди часто используемых защитных групп отметим фталильную  , бензилоксикарбонильную (карбобензокси) $C_6H_5CH_2OC(=O)–$, *n*-толуолсульфонильную *n*-$CH_3–C_6H_4SO_2–$, *трет*-бутилоксикарбонильную $(CH_3)_3COC(=O)–$ и трифторацетильную $CF_3C(=O)–$ группы.

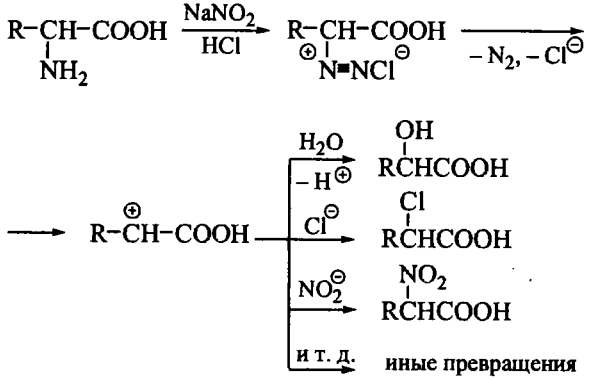
Фталильная группа может быть введена действием фталевого ангидрида или, лучше, N-карбэтоксифталимида, а также другими методами.



Карбобензокси- и *трет*-бутилоксикарбонильная группы вводятся действием на аминокислоты смеси фосгена и бензилового или *трет*-бутилового спирта соответственно в толуоле.

где R = $C_6H_5CH_2–$, *трет*-$C_4H_9–$

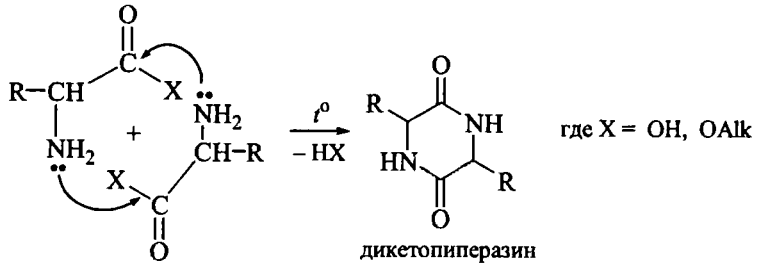
Диазотирование аминокислот азотистой кислотой дает в качестве основных продуктов соответствующие оксикислоты, но образуются и другие продукты взаимодействия, возникающего в ходе реакции карбокатиона с присутствующими в растворе нуклеофильными реагентами:



25.2.3. Совместные реакции амино- и карбоксильной групп

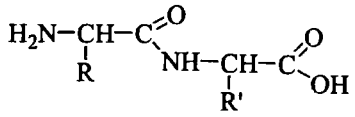
Взаимное расположение амино- и карбоксильной группы существенным образом влияет на результат их совместного участия в химических реакциях.

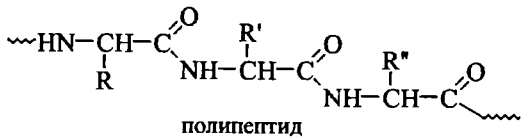
α-Аминокислоты, а лучше их сложные эфиры, при нагревании образуют дикетопиперазины.



Однако более важной является способность α-аминокислот образовывать линейные амиды и полиамиды в результате

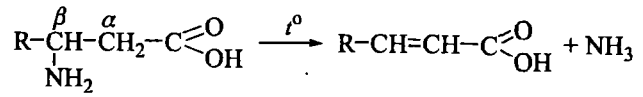
формирования фрагмента –C(=O)–NH–, связь C–N в котором называют пептидной. Соответственно продукты этого взаимодействия называют *пептидами* или *полипептидами*, а область синтеза, разрабатывающую методы их получения, называют *пептидным синтезом*.


пептид

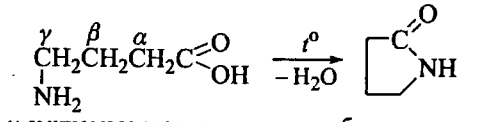

полипептид

Вопросы пептидного синтеза рассмотрены далее отдельно.

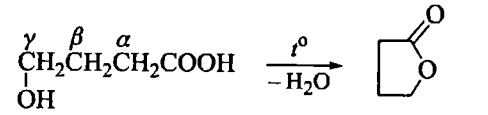
β-Аминокислоты при нагревании легко отщепляют аммиак с образованием непредельной кислоты:



γ,δ-Аминокислоты при нагревании образуют циклические амиды — *лактамы*, напоминая в этом γ,δ-оксикарбоновые кислоты, которые подобным образом превращаются в *лактоны*.

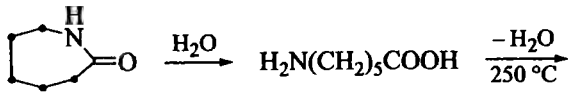


γ-аминомасляная кислота бутиролактам

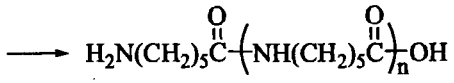


γ-оксимасляная кислота бутиролактон

ε-Аминокислоты образуют при нагревании линейные полиамиды. ε-Аминокапроновая кислота образуется при нагревании до 250–260 °С *ε-капролактама* с водой, используемой в качестве инициатора поликонденсации.



ε-капралактам ε-аминокапроновая кислота



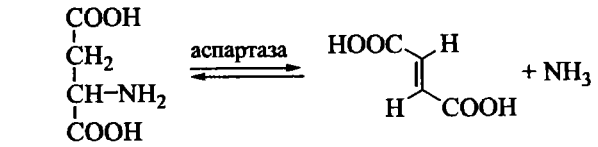
поли-ε-капроамид
(капрон, полиамид-6)

25.2.4. Реакции аминокислот в клетке

В клетке живого организма устанавливается равновесие компонентов, необходимых для ее функционирования. При избытке аминокислот они разрушаются под действием ферментов в результате дезаминирования, переаминирования и декарбоксилирования.

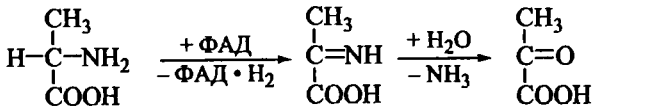
Переаминирование с участием пиридоксальфосфата и аминотрансфераз описано в главе XXIV.

Дезаминирование может осуществляться *неокислительным* (ферменты бактерий и грибов) или *окислительным* путем.

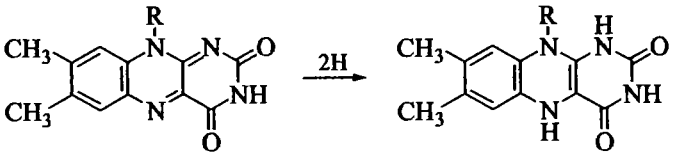


аспарагиновая кислота фумаровая кислота

Акцептором водорода в таких процессах обычно служит флавинадениндинуклеотид (ФАД), переходящий в восстановленную форму ФАД · H_2 (Тодд, 1954 г.):



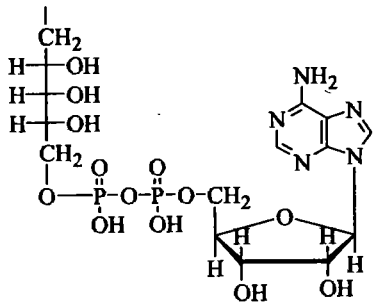
аланин пировиноградная кислота



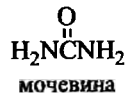
флавинадениндинуклеотид (ФАД)
(окисленная форма)

ФАД • H_2
(восстановленная форма)

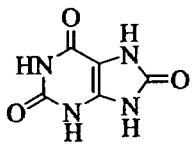
где R =



Аммиак токсичен, поэтому он выделяется из организма в виде мочевины или мочевой кислоты. Избыток последней приводит к мочекаменной болезни, являющейся следствием отложения в почках и мочевом пузыре кристаллов мононатриевой соли мочевой кислоты.



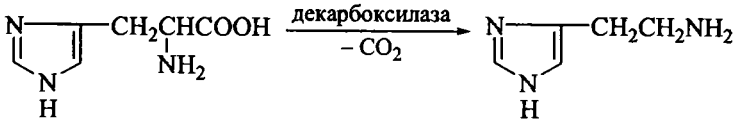
мочевина



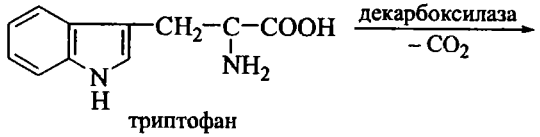
мочевая кислота

Декарбоксилирование α-аминокислот происходит под действием ферментов — декарбоксилаз, в результате чего

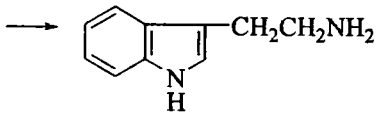
образуются «биогенные амины» с ярко выраженной физиологической активностью.



гистидин — гистамин



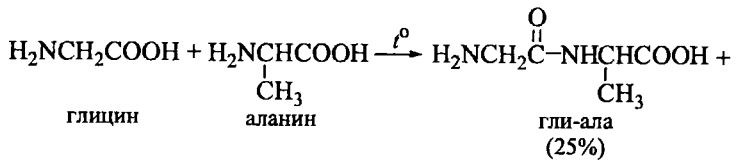
триптофан



триптамин

25.3. Полипептиды, пептидный синтез

Простые белки являются полипептидами и состоят только из фрагментов α-аминокислот. Проблемы, возникающие при пептидном синтезе, можно показать на примере синтеза дипептида гли-ала. В системе, содержащей глицин и аланин, могут образоваться четыре дипептида, максимально возможный выход необходимого гли-ала не превышает 25%.



глицин — аланин — гли-ала (25%)

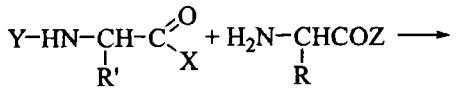
+ ала-гли + гли-гли + ала-ала

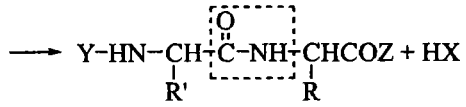
Таким образом, при пептидном синтезе возникают две основные проблемы: как получить полипептид с необходимой последовательностью аминокислот и как обеспечить

достаточно высокий выход конечного продукта. Например, если необходим полипептид со 100 аминокислотами и выход на каждой стадии равен 90%, то для 100 реакций конечный выход составит $0{,}9^{100} \cdot 100\%$, или 0,003%. Понятно, что реальный смысл могут иметь только реакции, выход которых приближается к 100%.

Можно судить теперь об эффективности работы живых клеток, осуществляющих биосинтезы огромного числа разнообразных полипептидов.

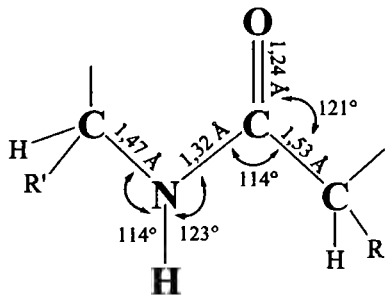
Из реакций, используемых для формирования пептидной связи, с наибольшим выходом идут реакции ацилирования α-аминокислот галогенангидридами, ангидридами и сложными эфирами.





пептидная связь

где X = Hal, OR, OCR, OCOR;
Y — защитная группа для исключения возможности реакции по этой аминогруппе;
Z — защитная группа для исключения возможности реакции по COOH группе С-концевой аминокислоты

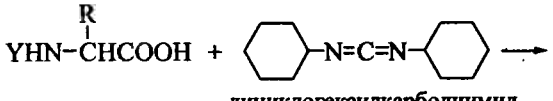


пептидная связь

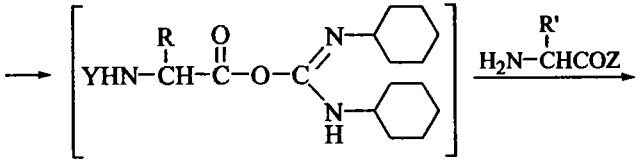
Атомы, выделенные жирным шрифтом, расположены в одной плоскости

Если хлорангидриды аминокислот, предложенные впервые как ацилирующие агенты для пептидного синтеза Э. Фишером в 1902 г., имеют только исторический интерес, то превращение аминокислот в ангидрид или смешанный ангидрид (см. раздел 25.2.1) является в настоящее время одним из основных методов активации ее карбоксильной группы для ацилирования по аминогруппе другой аминокислоты.

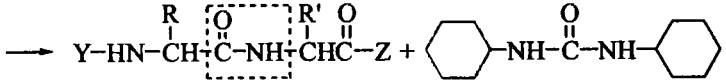
О-Ацилпроизводные изомочевины как активные ацилирующие реагенты образуются при карбодиимидном способе создания пептидной связи (Дж. Шизэн, Г. Хосс, 1955 г.), популярном в настоящее время.



дициклогексилкарбодиимид



О-ацилизомочевина



пептидная связь N,N'-дициклогексилмочевина

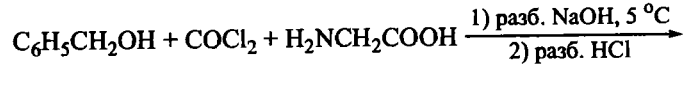
В общем случае создание пептидной связи включает в себя следующие операции:

- защита α-NH_2 группы N-концевой аминокислоты (введение фрагмента Y),
- активация карбоксильной группы N-концевой аминокислоты,
- защита –COOH группы C-концевой аминокислоты (введение фрагмента Z),

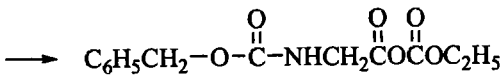
- защита активных функциональных групп (–SH, –OH, $-NH_2$ и других),
- создание пептидной связи,
- удаление защитных групп.

Не вдаваясь в детали пептидного синтеза (см. [45, 91, 92]), проиллюстрируем этот подход на примере синтеза дипептида гли-ала:

а) защита $-NH_2$ и активация –COOH групп N-концевой аминокислоты:

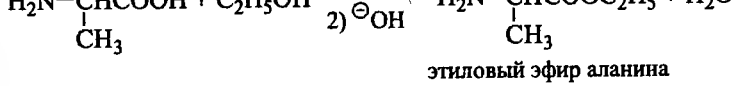


карбобензоксиглицин



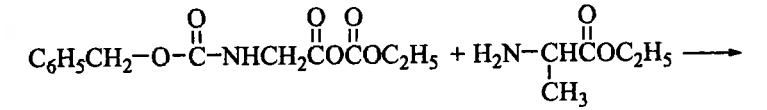
этилугольный ангидрид карбобензоксиглицина

б) защита –COOH группы C-концевой аминокислоты:



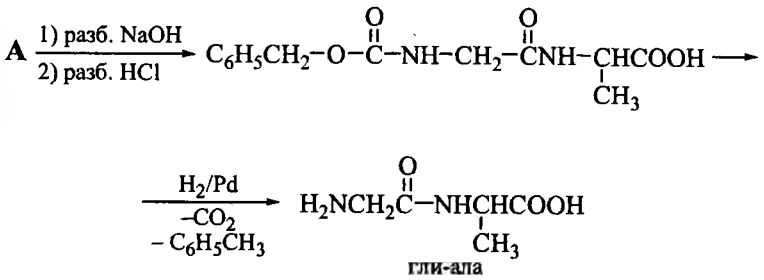
этиловый эфир аланина

в) создание пептидной связи:



A пептидная связь

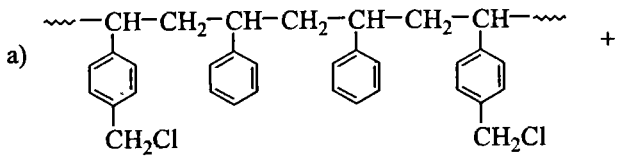
г) удаление защитных групп:



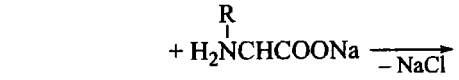
Можно представить трудности, возникающие при попытке применения этого подхода для синтеза, например, инсулина, содержащего фрагменты 51 аминокислоты, и связанные с огромным числом стадий и необходимостью достижения близкого к 100% выхода!

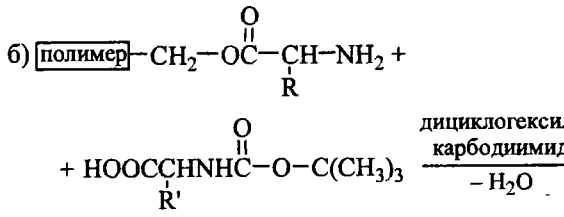
Разработанный в 1963 году Р. Меррифилдом (Нобелевская премия 1984 г.) метод *твердофазного синтеза пептидов* (ТФСП) позволил повысить эффективность, ускорить процесс пептидного синтеза, автоматизировать метод и создать автоматические синтезаторы, позволяющие по заданной программе наращивать полипептидную цепь со скоростью 6 аминокислот в сутки. Методом ТФСП были синтезированы инсулин (П. Катсоянис, 1964 г., Я. Кунг, Х. Уан, 1963–1965 г.), фермент *рибонуклеаза* (124 аминокислоты, Р. Меррифилд, Б. Гутте, 1969–1971 г.), *β*-липотропин (91 аминокислота, Ч. Ли, Д. Ямаширо, 1978 г.) и др.

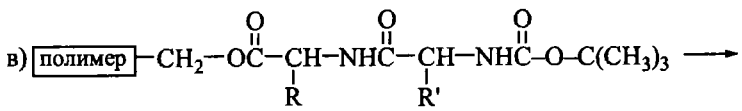
В качестве твердофазных носителей, к которым присоединяются полипептидные цепи, чаще всего применяют хлорметилированный полистирол — продукт реакции хлорметилирования по Блану (CH_2O + HCl), содержащий в бензольном кольце группы $-CH_2Cl$. Принцип ТФСП показан ниже.

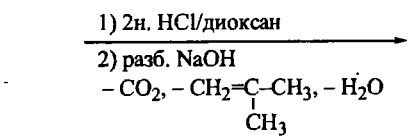


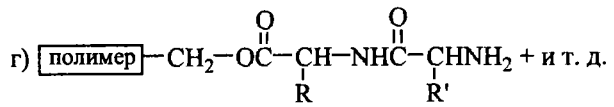
хлорметилированный полистирол



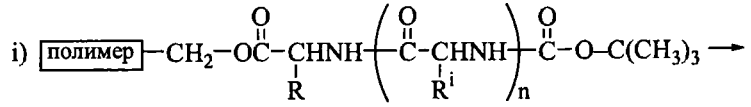


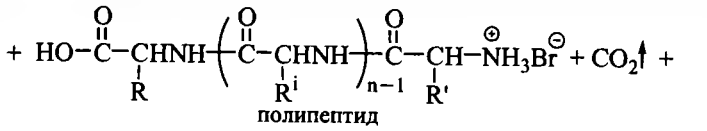




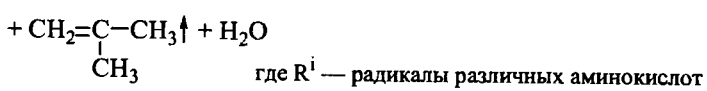


.....





полипептид



где R^i — радикалы различных аминокислот

Возможность применения избытка реагентов и отмывки примесей и непрореагировавших реагентов после каждой операции без потери присоединенного полипептидного фрагмента делают метод удобным и высокопроизводительным, а конечный продукт обладает достаточной чистотой.

25.4. Структура белков

Белки являются самой важной частью животного организма, его основной структурной субстанцией, определяющей то особое качество, которое отличает живую материю от неживой — «...постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой, причем с прекращением этого обмена веществ прекращается и жизнь, что приводит к разложению белка» (Ф. Энгельс). Бесконечное разнообразие животного мира возможно при бесконечном разнообразии структуры белка. Такое разнообразие существует именно благодаря полипептидной природе белка, составленного из фрагментов 22 основных α-аминокислот. В чем разница между полипептидами и белками?

Полипептиды являются полиамидами, образованными определенной последовательностью α-аминокислот.

Простые белки — это полипептиды с относительно большой молекулярной массой, характеризующиеся, в отличие от просто полипептидов, разными уровнями организации — первичной, вторичной, третичной, четвертичной. Хотя между полипептидами и белками трудно провести четкую грань, но белки — это полипептиды, способные к проявлению вторичной, третичной, четвертичной структур.

Сложные белки в отличие от простых содержат наряду с полипептидной цепью так называемые простетические

группы небелковой природы — фрагменты витаминов, пигментов, углеводов, фосфатидов, нуклеиновых кислот, ионы металлов и др.

Под ***первичной структурой*** подразумевают определенную последовательность фрагментов аминокислот в полипептидной цепи. Как отмечалось выше, в отличие от полисахаридов, составленных из фрагментов одного (иногда 2–3) моносахарида, полипептиды содержат фрагменты до 22 разных аминокислот. Представление о возможных комбинациях фрагментов в полипептидных цепях дают следующие примеры. Так, если из остатков разных аминокислот составить комбинации, в которых при одинаковом конечном числе фрагментов меняется только порядок их расположения, то число комбинаций составит: из 5 аминокислот — 20 комбинаций, из 8 — свыше 40 тысяч, из 12 — около 500 млн, для пептида, состоящего из 15 аминокислотных остатков 22 различных аминокислот, возможны 22^{15} вариантов. Общее число различных белков всех видов живых организмов на Земле составляет величину порядка 10^{10}–10^{12}, то есть реализуются далеко не все возможные варианты.

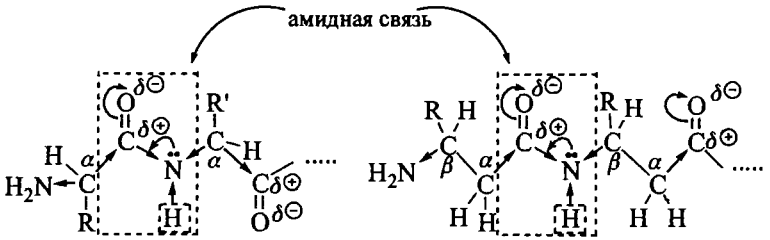
Установление структуры природных белков подразумевает, в первую очередь, установление первичной структуры, то есть аминокислотной последовательности. В настоящее время существуют надежные способы ее определения, в том числе с помощью автоматического аминокислотного анализатора (С. Мур, У. Стейн, 1958; Нобелевская премия 1972 г.).

Если в 50–60-е годы XX века работы по установлению первичной структуры были пионерскими (инсулин — 51 аминокислота, Ф. Сенгер, Нобелевская премия 1958 г.; рибонуклеаза — 124 аминокислоты, С. Мур, У. Стейн, К. Анфинсен, Нобелевская премия 1972 г.; химотрипсин — 241 аминокислота, Б. Хартли, 1964 г.; цитоплазматическая аминотрансфераза — 412 аминокислот, Ю. Овчинников, А. Браунштейн и др., 1973 г.), то в настоящее время это рутинные работы.

Методология и технические приемы установления первичной структуры белка, основанные на определении N- и С-концевых аминокислот, включающие фрагментацию полипептидной цепи, разделение олигопептидов, пептидов, определение аминокислотной последовательности в олигопептидах, являются предметом биохимии и описаны в [85, 91, 92].

Вторичная структура. Возникает резонный вопрос: почему природные белки построены именно из α-аминокислот? Чтобы ответить на него, сравним полиамиды, образованные α- и другими типами аминокислот.

Водород в амидной связи полиамидов из α-аминокислот (пептидной связи) испытывает акцепторное влияние карбонильной группы, связанной с $\rangle$NH группой, и второй карбонильной группы, удаленной от атома азота на один углерод. Даже в полиамиде из β-аминокислот, а тем более γ-, δ- и т. д., влияние второй карбонильной группы на атом азота значительно слабее, так как оно передается уже через два и более атомов углерода.



полиамид из α-аминокислот — полиамид из β-аминокислот

Совершенно очевидна более высокая поляризация связи N–H в первом случае, что способствует образованию прочных водородных связей с участием водорода, связанного с атомом азота амидной связи белков.

Таким образом, у белков появляются, в отличие от прочих полиамидов, дополнительные взаимодействия, осуществляемые прочными водородными связями между группами

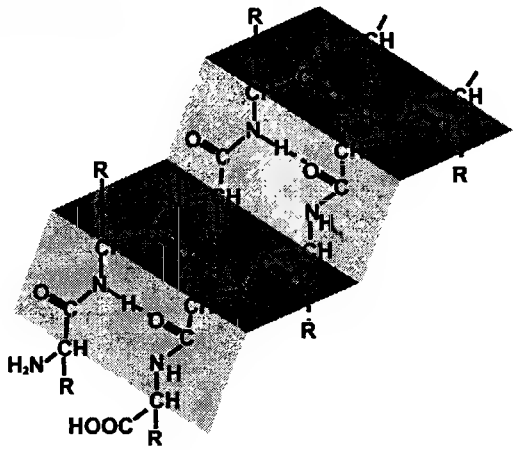


Рис. 25.1. Конформация β-складчатого листа ([85, с. 91])

$\rangle$N–H и $\rangle$C=O пептидной связи, которые определяют стабильные конформации полипептидных цепей.

Водородные связи могут быть *межмолекулярными*, способствующими образованию *складчатых β-структур* параллельного и антипараллельного типов (рис. 25.1). Примерами белка с β-структурой являются фиброин шелка, β-кератин волос, ороговений животных.

Внутримолекулярная водородная связь приводит к образованию другой стабильной конформации белка — правой *α-спирали*. Виток α-спирали содержит 3,6 аминокислотных остатка, каждая N–H связь полипептидной цепи связана водородной связью с $\rangle$C=O группой четвертой от нее аминокислоты (рис. 25.2). α-Спираль встречается очень часто. Например, α-кератин шерсти является α-спиралью на 100%, миоглобин и гемоглобин — на 75%, сывороточный альбумин — на 50%. Природные белки обычно представляют собой комбинации α-спиральных, β-складчатых и неспирализованных участков в различных соотношениях. Теория вторичной структуры белков (Л. Полинг, Р. Кори, 1951; Нобелевская премия 1954 г.) позволила методами рентгеноструктурного и кристаллографического анализов определить

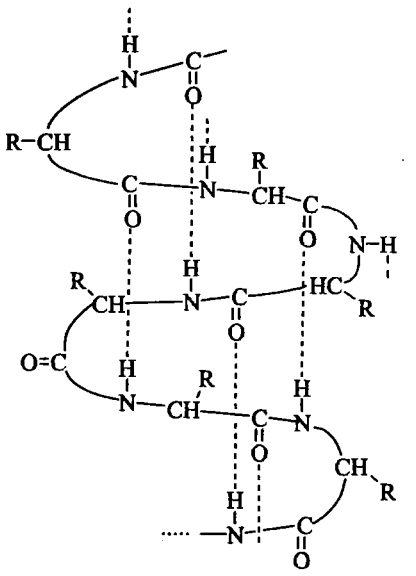


Рис. 25.2. Фрагмент α-спирали полипептидной цепи

пространственную структуру таких белков, как инсулин (Д. Ходжкин, 1936; Нобелевская премия 1964 г.), миоглобин (Дж. Кендрью, 1960, Нобелевская премия 1962 г. совместно с М. Перутцем), гемоглобин (М. Перутц, 1960) и др., в настоящее время — более 200 белков.

Третичная структура. Так называемые боковые радикалы (R) аминокислот в полипептидной цепи способны к дополнительным внутримолекулярным взаимодействиям, которые препятствуют α-спирализации и образованию β-структур, в результате чего белки приобретают глобулярную форму (отношение длины к ширине молекулы меньше 10). У фибриллярных белков такое соотношение больше 10. Если кератин, коллаген, синтетические полипептиды относятся к фибриллярным, то ферменты являются глобулярными белками. Третичная структура белков образуется за счет водородных связей –OH, $-NH_2$, $-COO^{\ominus}$ групп боковых радикалов, ионных связей между $-\overset{\oplus}{N}H_4$ и $-COO^{\ominus}$ группами,

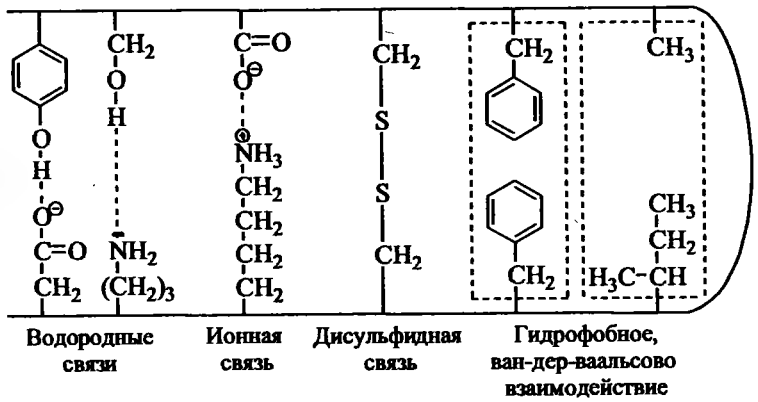


Рис.25.3. Связи, стабилизирующие третичную структуру

сульфидных связей фрагмента цистина (–S–S–), гидрофобных или ван-дер-ваальсовых взаимодействий, то есть способности углеводородных остатков группироваться в наименьшем объеме с целью уменьшения поверхностного натяжения в системе вода – углеводородные остатки (рис. 25.3).

Четвертичная структура характерна для белков, состоящих из нескольких белковых субъединиц (гемоглобин и др.), и связана с согласованной укладкой субъединиц в пространстве.

Денатурация белка — это процесс, при котором происходит разрушение вторичной, третичной и четвертичной структур белка и, как следствие, полная потеря им биологической активности. Денатурация происходит при:

- повышении температуры до 60 °С и выше (например, варка яиц),
- разрушении дисульфидных связей в результате окисления, восстановления,
- разрушении водородных связей сильными акцепторами (мочевина, соли и т. д.),
- внесении детергентов, разрушающих гидрофобные взаимодействия,
- физических воздействиях (ультразвук, облучение и т. д.).

Изучение белков затрудняется необходимостью работы с ними в *нативном состоянии*, то есть неденатурированном, что, естественно, создает дополнительные трудности. Глобулярные белки кристаллизуются (правда, с огромным трудом) в нативном состоянии.

Задачи и упражнения

1. Согласно методу Зелинского – Штрекера α-аминокислоты получают действием на альдегиды смеси KCN и NH_4Cl. Предложите механизм реакций, лежащих в основе этого метода, и синтезируйте валин, фенилаланин.

2. Используя малоновый эфир и фталимид калия, осуществите синтез лейцина, фенилаланина.

3. Получите глицин, используя реакции галогенирования по Зелинскому и реакцию аминирования по Габриэлю (фталимидом калия).

4. Какая форма аминокислоты преобладает при очень высоких значениях pH? Что произойдет при постепенном титровании этого раствора кислотой до значения pH < 2? Предскажите форму кривой титрования.

5. Осуществите следующие превращения:

а) $CH_3-C(=O)-H \xrightarrow{NH_4CN} A \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Б \xrightarrow[H^{\oplus}]{C_2H_5OH} В \xrightarrow{NaOH} Г \xrightarrow{t^o} Д$

б) $CH_3C(=O)CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ C_2H_5CH_2Cl]{1)\ C_2H_5ONa} A \xrightarrow{HNO_2} Б \xrightarrow[Ni]{H_2} В \xrightarrow{CH_3Br}$

$\longrightarrow Г \xrightarrow[H_2O]{\text{разб. NaOH}} Д \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Е$

в) $C_2H_5O-C(=O)CH_2C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow{\text{NK-фталимид}} Б \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} В \xrightarrow{t^o}$

$\longrightarrow Г \xrightarrow{COCl_2,\ C_2H_5OH} Д$

г) $A \xrightarrow{Cl_2} Б \xrightarrow{2\ NaCN} В \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} Г \xrightarrow[P]{Br_2} Д \xrightarrow{NH_3} Е \xrightarrow[H^{\oplus}]{2C_2H_5OH}$

$\longrightarrow Ж \xrightarrow{\ominus OH} C_2H_5OC(=O)\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_2C(=O)OC_2H_5$

6. Какова структура пептида, если при гидролизе получены такие дипептиды: сер-лей, асп-сер, фен-вал, вал-асп.

7. Осуществите синтез трипептида гли-ала-фен.

8. Опишите последовательность операций при твердофазном синтезе трипептида гли-ала-фен. Сравните этот метод синтеза с приведенным в задаче № 7.

XXVI. Гетероциклические соединения

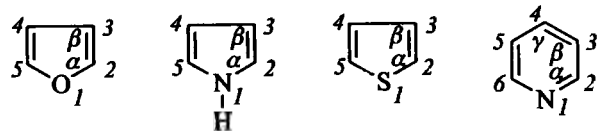
Гетероциклические соединения, согласно своему названию, содержат циклы, в которых имеется один или несколько *гетероатомов* — атомов элементов, отличающихся от атома углерода. В настоящее время известны гетероциклы с самыми разнообразными атомами, но наиболее изучены те, которые содержат азот, кислород и серу. Такие гетероциклические соединения и будут рассмотрены в этой главе.

Значение химии гетероциклов огромно. Об этом говорит и тот факт, что две трети опубликованных работ по органической химии выполнены именно в этой области.

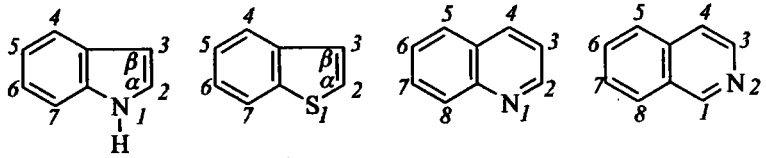
Однако, к сожалению, из-за ограничений по объему часов, отводимых на курс органической химии, и объему данного пособия гетероциклические соединения будут рассмотрены кратко. Многие вопросы, такие, как способы получения, природные гетероциклические соединения, производные гетероциклов, гетероциклы с числом гетероатомов больше двух, полиядерные гетероциклы, будут или опущены совсем, или даны фрагментарно. Можно рекомендовать по химии гетероциклов как учебную литературу [1, 11, 34, 45, 47, 96, 97, 98], так и монографии, а также сборники серии «Гетероциклические соединения» (ред. Р. Эльдерфильд), «The Chemistry of Heterocyclic Compounds» (ed. A. Weissberger), «Advances in Heterocyclic Chemistry» (ed. A. Katritzky).

26.1. Номенклатура гетероциклических систем

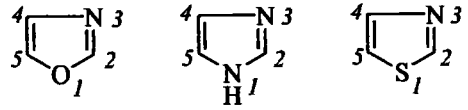
Ниже приводятся наиболее важные гетероциклические системы (гетероциклы), содержащие один или два гетероатома — моно- или бициклические (то есть состоящие из гетероциклического и конденсированного с ним бензольного или другого гетероциклического ядра), с указанием номеров атомов в цикле:



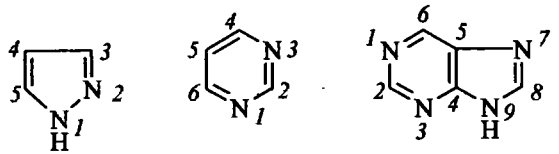
фуран пиррол тиофен пиридин



индол тионафтен хинолин изохинолин



оксазол имидазол тиазол



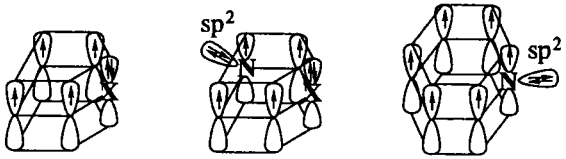
пиразол пиримидин пурин

Для большинства гетероциклических соединений применяются тривиальные названия, в том числе и упомянутые выше. Правила номенклатуры гетероциклов приведены в [99].

26.2. Строение гетероциклов

Представленные выше пяти- и шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами являются обычно ароматическими системами, так как они обладают всеми признаками ароматичности, являясь плоскими замкнутыми

сопряженными системами с числом π-электронов, соответствующим правилу $N = 4n + 2$.



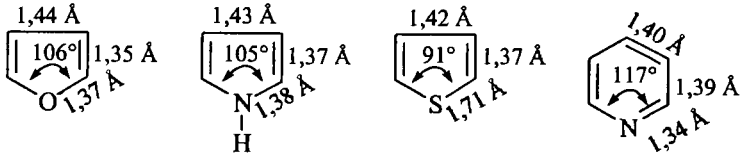
где X = O, NH, S

В молекулах фурана, пиррола, тиофена гетероатомы (O, N, S) находятся в sp^2-гибридном состоянии, и p-орбиталь каждого участвует в π-связывании с соседними атомами цикла, а с p-электронами атомов углерода образуют ароматический секстет, занимающий три пятицентровые молекулярные орбитали: две связывающие и одну несвязывающую.

В молекуле пиридина атом азота также находится в sp^2-гибридном состоянии. Однако в отличие от пятичленных гетероциклов атом азота вносит в π-систему один электрон, образующий с пятью p-электронами пяти атомов углерода ароматический секстет. Кроме того, одна из sp^2-гибридных орбиталей азота занята неподеленной парой электронов, которая находится в узловой плоскости π-системы, *не участвующей в сопряжении*.

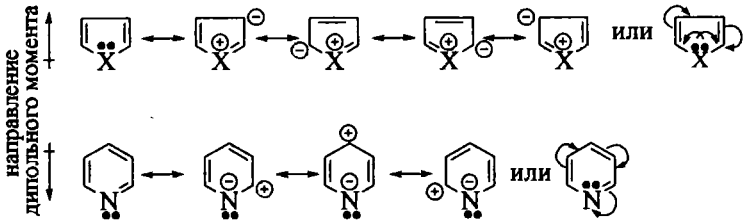
В молекулах оксазола, имидазола, тиазола, пиразола один атом азота аналогичен атому азота в пиридине, то есть у него пара электронов занимает sp^2-орбиталь и *не участвует в сопряжении*, а второй гетероатом подобен атомам O, S, N в фуране, пирроле, тиофене соответственно.

Ароматический характер указанных гетероциклов подтверждается длинами связей.



Длина C–C связи в гетероциклах близка к длине C–C связи в бензоле (1,39 Å). Связи C–N в пирроле (1,38 Å), пиридине (1,34 Å) короче, чем связь C–N в алифатических аминах (1,47 Å); связь C–O в фуране (1,37 Å) и C–S в тиофене (1,71 Å) короче связей C–O в спиртах, простых эфирах (1,43 Å) и C–S в простых тиоэфирах (1,82 Å). Укорочение связей объясняется сопряжением.

Строение фурана, пиррола, тиофена, пиридина может быть представлено предельными структурами:



где X = O, NH, S

Разница во влиянии гетероатомов на π-системы кольца в пяти- и шестичленных гетероциклах очевидна. В первых гетероатом является донором электронной плотности, на нем сосредоточен положительный заряд диполя, отрицательный заряд диполя находится в кольце, а в пиридине, наоборот, атом азота является акцептором электронной плотности, на нем находится отрицательный конец диполя, а положительный полюс — на кольце.

Степень ароматичности характеризуется энергией резонанса (стабилизации): чем она выше, тем больше ароматичность (стабильность). Квантово-химические расчеты по методу МО-ЛКАО Хюккеля (МОХ) являются очень приближенными, и их результаты зависят во многом от выбора параметров для гетероатомов. По этой причине в литературе приводятся разные значения энергии резонанса (ЭР) для гетероциклов, рассчитанные и другими методами. В таблице 26-1 даны ЭР, полученные из экспериментальных, а также вычисленных теплот сгорания, теплот гидрирования.

Таблица 26-1

Энергии резонанса и дипольные моменты гетероциклов

Соединение	Дипольный момент, Д [97, с. 99]	Энергии резонанса (кДж), рассчитанные			
		по методу МОХ [45]	по теплотам сгорания [34, т. 2, с. 587, 590]	по теплотам сгорания [10, с. 188]	по теплотам гидрирования [13, с. 153]
Бензол	0	150	153,5	154,8	150,6
Фуран	0,67	80	92,0	96,2	66,1
Пиррол	1,80	110	100,4	129,7	88,7
Тиофен	1,80	120	117,1	129,7	120,0
Пиридин	2,26	134	167,4	179,9	96,2

Бóльшие значения дипольного момента у пиррола, тиофена и пиридина по сравнению с фураном (табл. 26-1) соответствуют большему вкладу биполярных предельных (резонансных) структур, большей делокализации π-электронов, усилению ароматичности в ряду

фуран < пиррол < тиофен < пиридин < бензол

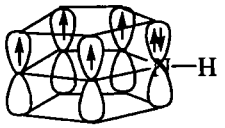
Высокий дипольный момент пиридина связан с акцепторным влиянием атома азота, а также размещением неподеленной пары электронов на sp^2-орбитали. Таким образом, оба фактора, формирующие отрицательный конец диполя, направлены в одну сторону и суммируются, в отличие от пиррола, где неподеленная пара электронов участвует в образовании ароматического секстета и указанные факторы действуют в противоположных направлениях.

26.3. Пяти- и шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

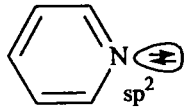
Наличие гетероатомов в циклах, разный характер их электронного влияния, меньшая по сравнению с бензолом ароматичность позволяют прогнозировать для гетероциклов большее разнообразие химических свойств по сравнению с ароматическими углеводородами.

26.3.1. Кислотно-основные свойства

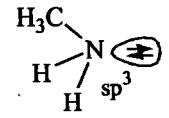
В связи с формальным наличием у атомов N, O, S пар электронов, не вовлеченных в σ-связывание, возникает вопрос об основных свойствах фурана, пиррола, тиофена и пиридина. Попробуем сравнить их по основности с обычными алифатическими аминами.



пиррол

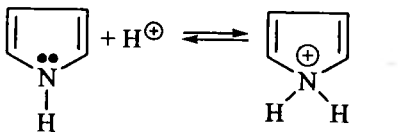


пиридин



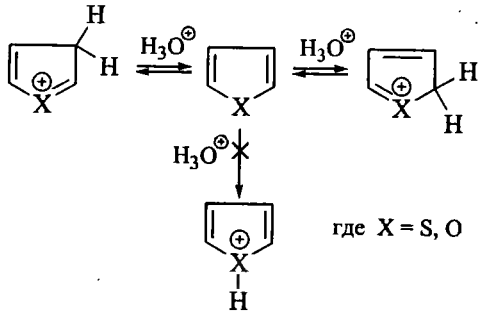
метиламин

Если в пирроле неподеленная пара занимает p-орбиталь, которая вовлечена в π-связывание с соседними атомами углерода и участвует в образовании пятицентровой молекулярной орбитали, то есть на самом деле пара делокализована и не принадлежит в полной мере атому азота, то в пиридине она целиком локализована на атоме азота и занимает sp^2-орбиталь. В метиламине пара электронов локализована на sp^3-орбитали, более рыхлой, чем sp^2-орбиталь, то есть находящиеся на ней электроны менее прочно связаны с ядром атома азота. Как следствие этого различия, основность пиридина ($K_в = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$) много меньше основности метиламина ($K_в = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$). Уже из этого сопоставления следует, что наибольшей основностью должен обладать метиламин, а пиррол должен быть самым слабым основанием. Дополнительным фактором является то, что протонирование пиррола разрушает ароматический секстет, что требует дополнительных затрат энергии, равных разности энергий резонанса нейтрального пиррола и образующегося при этом пиррилий катиона.



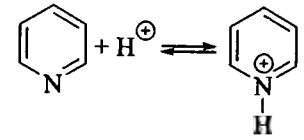
пиррол пиррилий катион

Фуран и тиофен практически не обладают основностью, но в отличие от пиррола устойчивы к действию минеральных кислот. Фуран, например, устойчив к концентрированной соляной кислоте, в которой он нерастворим, тиофен — к H_2SO_4. Протонирование фурана и тиофена идет по атомам углерода, протонированные формы по атомам кислорода и серы неизвестны.



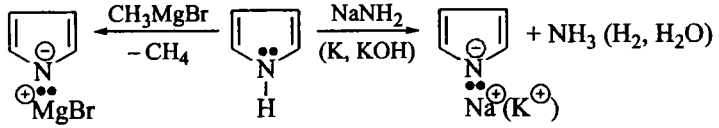
где X = S, O

В отличие от пиррола пиридин протонируется без нарушения ароматического секстета, так как в образовании связи N–H участвует sp^2-орбиталь азота.

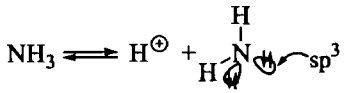


пиридин пиридиний катион

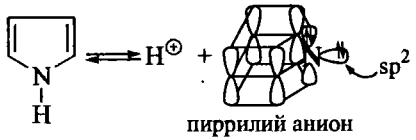
По отношению к действию оснований пиррол довольно устойчив, проявляя свойства слабой кислоты ($K_a \sim 10^{-15}$), но значительно более сильной, чем аммиак, алифатические амины ($K_a \sim 10^{-35}$). Отрыв протона с образованием аниона происходит при действии таких сильных оснований, как реактив Гриньяра, амид натрия в жидком аммиаке, KOH при 130 °C. При действии NaOH степень депротонирования низка.



Причина такой разницы в кислотности в том, что, во-первых, депротонирование в аммиаке приводит к образованию амид-аниона $NH_2^{\ominus}$, в котором пара электронов оказывается на атомной орбитали, близкой к sp^3:



а в пирроле — к пиррилий аниону , в котором пара электронов оказывается на sp^2-орбитали:

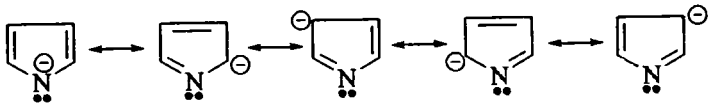


пиррилий анион

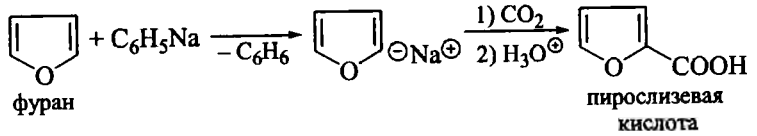
Такой анион всегда более стабилен, чем sp^3-гибридный анион. Примером является возрастание C–H кислотности в ряду

этан < этилен < ацетилен

Во-вторых, для той пары электронов, которая входит в π-систему, сопряжение с C=C связями при переходе от пиррола к его аниону усиливается, то есть *ароматичность системы возрастает*. Если сравнить строение пиррола (см. выше) и пиррилий аниона, то предельные структуры последнего энергетически более выгодны по сравнению с биполярными предельными структурами пиррола.



Фуран и тиофен значительно более слабые кислоты, чем пиррол. Разрыв связи C–H у них с отрывом протона удается осуществить действием только очень сильных оснований, типа C_6H_5Na и C_4H_9Na.



фуран

пирослизевая кислота

Образовавшиеся соли ведут себя подобно другим металлорганическим соединениям, например, образуя карбоновые кислоты при взаимодействии с CO_2.

Пиридин с сильными основаниями вступает в конкурентную реакцию нуклеофильного замещения, не проявляя ожидаемых кислотных свойств (об этом см. ниже).

26.3.2. Реакции электрофильного замещения

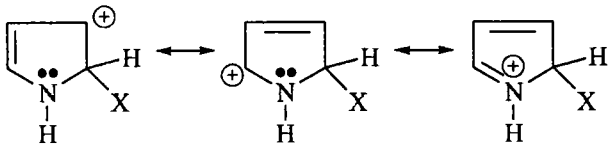
Ароматический характер фурана, пиррола, тиофена и пиридина проявляется в их способности вступать в реакции электрофильного замещения. Если пиридин малореакционноспособен из-за акцепторного влияния атома азота (на кольце расположен положительный полюс диполя), напоминая по свойствам нитробензол, то фуран, пиррол и тиофен, наоборот, очень легко вступают в реакции электрофильного замещения (на кольце находится отрицательный конец диполя) подобно ароматическим аминам и фенолам. Ряд активности в реакциях электрофильного замещения следующий:

фуран > пиррол > тиофен > бензол > пиридин

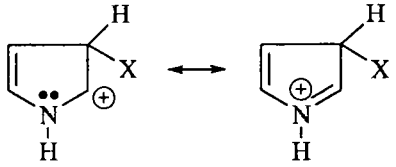
реакционная способность к электрофильному замещению растет

Направление и относительная активность к электрофильному замещению становятся понятными при рассмотрении структур промежуточных соединений (σ-комплексов), отвечающих в случае каждого из этих соединений различным направлениям электрофильной атаки.

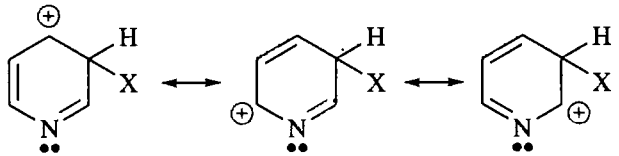
Замещение в положение 2 пиррола:



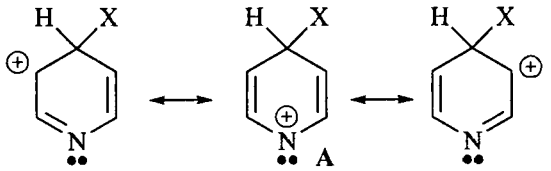
Замещение в положение 3 пиррола:



Замещение в положение 3 пиридина:



Замещение в положение 4 (для положения 2 — аналогично) пиридина:

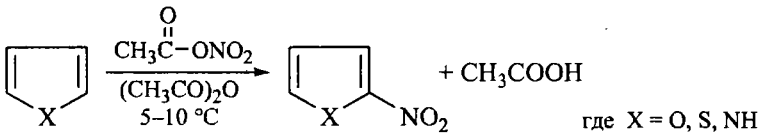


A (невыгодно)

Сравнение наборов предельных структур для возможных σ-комплексов позволяет сделать вывод о большей стабильности (меньшей энергии) σ-комплексов при замещении в положение 2 пиррола (больше предельных структур) и в положение 3 пиридина (структура А невыгодна из-за нарушения сопряжения) по сравнению с изомерными σ-комплексами, отвечающими иным направлениям электрофильной атаки.

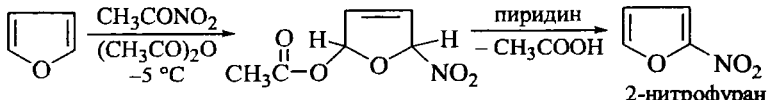
Характерной особенностью осуществления реакций электрофильного замещения фурана, пиррола и, в меньшей степени, тиофена является необходимость исключения сильнокислой среды, в которой пиррол и фуран легко полимеризуются как обычные диены.

Нитрование фурана, пиррола и тиофена удается осуществить только действием мягкого нитрующего агента ацетилнитрата в среде уксусного ангидрида, поскольку образующаяся побочно уксусная кислота является относительно слабой и не вызывает осмоление гетероциклических соединений.

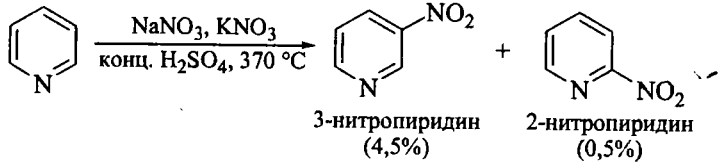


Тиофен и пиррол образуют в основном 2-нитропроизводные (соответственно 70 и 83%) и небольшое количество 3-нитроизомера (~5%).

Фуран в этих условиях переходит сначала в продукт присоединения, который под действием пиридина превращается в 2-нитрофуран в результате отщепления уксусной кислоты.

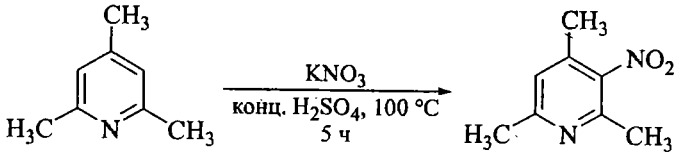


Нитрование пиридина удается осуществить только при 370 °С действием нитратов в среде концентрированной H_2SO_4:



Низкий выход и очень жесткие условия реакции, кроме указанных выше причин малой активности пиридина в реакциях электрофильного замещения, обусловлены еще и превращением пиридина в сильнокислой среде в катион пиридиния, который еще более дезактивирован в отношении электрофильного замещения. Нитрование пиридина в нейтральной или слабощелочной среде смесью $NO_2 + O_3$ (Kyodai-Nitration процесс) [102, с. 5], напротив, делает возможным получение 4-нитропиридина в мягких условиях (0 °С).

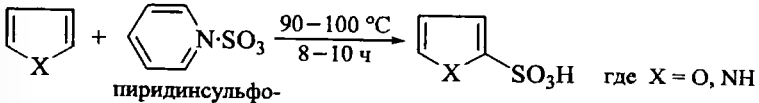
Алкильные заместители несколько увеличивают активность пиридинового ядра. Например, при наличии метильных групп в положениях 2, 4 и 6 нитрование также удается осуществить в мягких условиях.



2,4,6-триметилпиридин

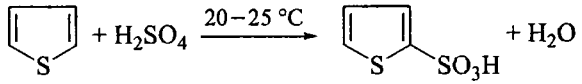
3-нитро-2,4,6-триметилпиридин (93%)

Сульфирование фурана и пиррола серной кислотой невозможно из-за их осмоления, но использование пиридинсульфотриоксида позволяет получить соответствующие 2-сульфокислоты с выходом 90%.



пиридинсульфо-

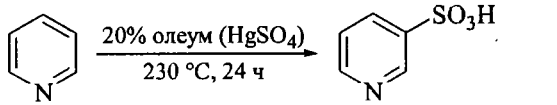
Тиофен как более ароматичный, чем фуран и пиррол, и устойчивый в кислой среде легко сульфируется 95%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре:



тиофен — 2-тиофенсульфокислота

Эта способность тиофена легко сульфироваться используется для очистки каменноугольного бензола от примеси тиофена, отравляющего катализаторы, используемые в дальнейших превращениях бензола.

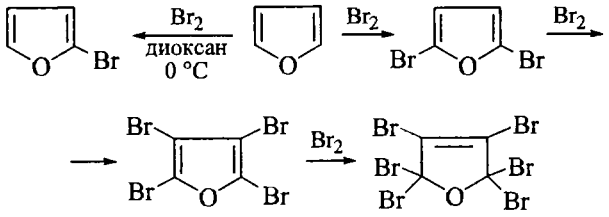
Пиридин сульфируется в очень жестких условиях:



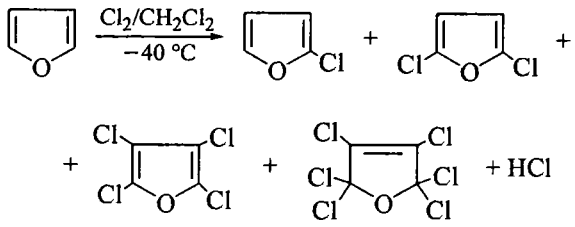
3-пиридинсульфокислота

Галогенирование. Прямое хлорирование и бромирование фурана, пиррола трудно контролируемо и осложняется полимеризацией, инициируемой выделяющимися HCl и HBr.

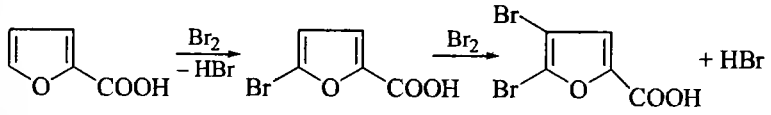
Фуран при бромировании образует смесь полибромированных продуктов, а монобромфуран можно получить только в очень мягких условиях.



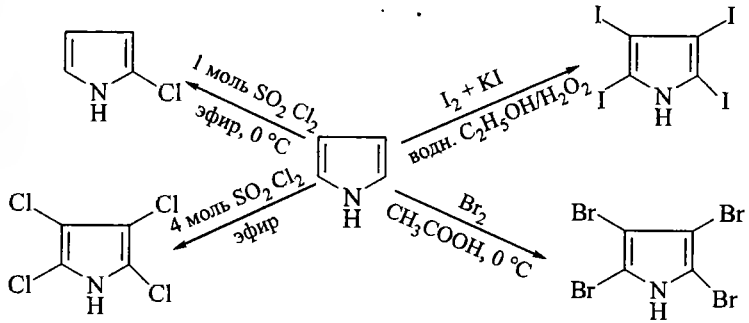
Нормальное хлорирование фурана в обычных условиях невозможно, но при –40 °C можно получить смесь продуктов, в том числе моно- и дихлорпроизводные.



С иодом фуран в обычных условиях не реагирует. Электроноакцепторные заместители стабилизируют ядро фурана в отношении кислот и электрофилов, и галогенирование в этом случае идет уже более гладко.



Пиррол подвергается хлорированию при действии SO_2Cl_2, бромированию под действием Br_2 в CH_3COOH, иодированию под действием I_2 + KI, но во всех случаях — до тетрагалогенпроизводного.

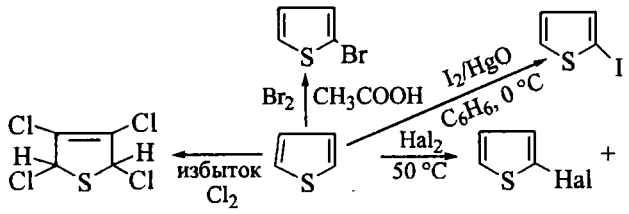


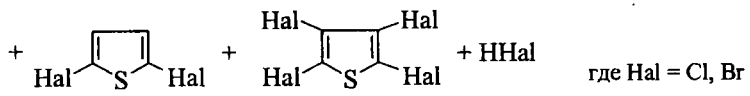
2-Хлорпиррол можно получить лишь в мягких условиях.

Тиофен при хлорировании и бромировании также образует смесь моно- и полигалогенпроизводных, причем мо-

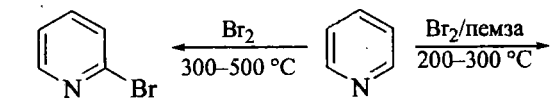
нобром- и моноиодтиофен можно получить с хорошими выходами.

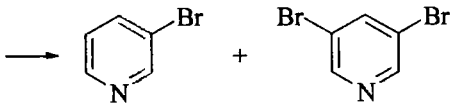
Галогенирование тиофена идет значительно легче (без катализатора) по сравнению с бензолом, и его легче осуществить по сравнению с фураном и пирролом, так как оно не требует жестких ограничений по технике эксперимента.



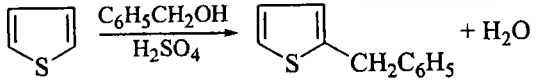


В зависимости от температуры бромирование пиридина, осуществляемое в очень жестких условиях, идет в β- или α-положения.

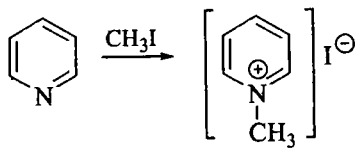




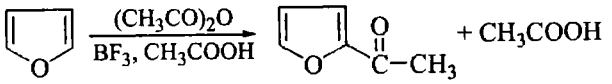
Алкилирование фурана и пиррола по Фриделю – Крафтсу осуществить не удается вследствие осмоления продуктов. Однако тиофен алкилируется алкенами в присутствии алюмосиликатов, некоторыми спиртами в присутствии кислот, оправдывая свою бóльшую близость по свойствам бензолу по сравнению с фураном и пирролом.

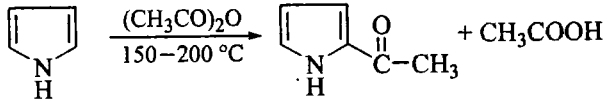


Пиридин, подобно нитробензолу, не способен к алкилированию по атомам углерода, но легко образует четвертичные пиридиниевые соли в результате N-алкилирования.

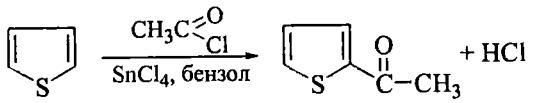


Ацилирование фурана и пиррола удается осуществить уксусным ангидридом, избегая таким образом сильнокислой среды:

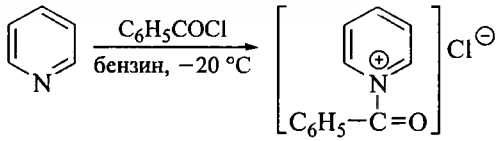




Тиофен, однако, хорошо ацилируется по Фриделю – Крафтсу, демонстрируя более высокую устойчивость в кислой среде:

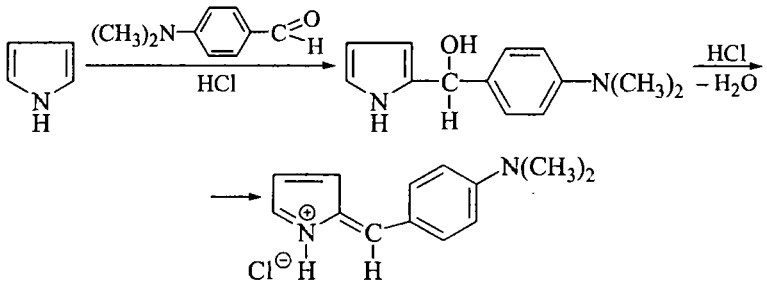


Реакции ацилирования пиридина по атомам углерода неизвестны, а по атому азота идут очень легко, в мягких условиях, с образованием очень реакционноспособных и потому неустойчивых N-ацилпиридиниевых солей.

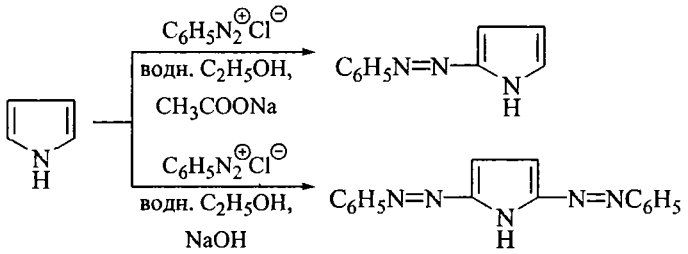


Реакции фурана, пиррола и тиофена **со слабыми электрофилами**, такие, как конденсация с альдегидами и кетонами, азосочетание с солями диазония, нитрозирование, меркурирование и некоторые другие, свидетельствуют о повышенной реакционной способности этих гетероциклов по сравнению с бензолом. В этих реакциях они подобны фенолам и ароматическим аминам. Вот примеры некоторых реакций.

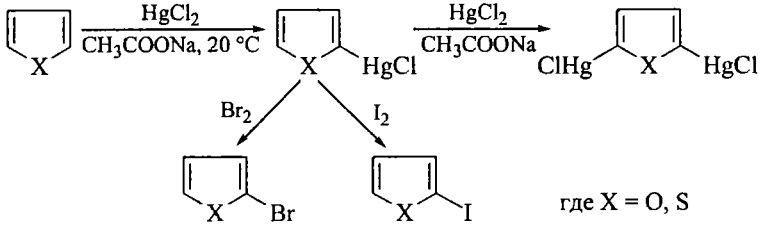
Классическая цветная реакция Эрлиха основана на реакции пиррола или фурана с *п*-диметиламинобензальдегидом.



Пиррол в отличие от фурана и тиофена очень легко вступает в реакции азосочетания, причем в щелочной среде образуются бисазопроизводные, а в нейтральной — моноазопроизводные.



Фуран и тиофен охотно образуют ртутьорганические производные при действии ацетата ртути или хлорной ртути.

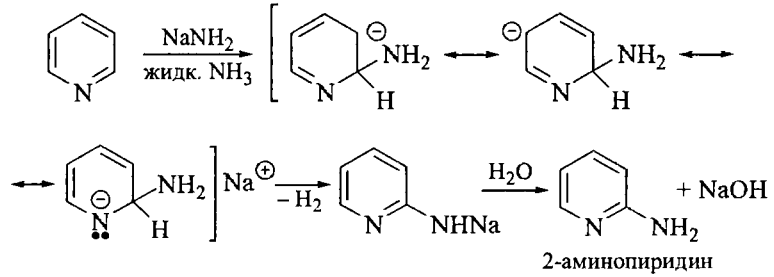


Монортутьпроизводные при обработке бромом или иодом гладко превращаются, соответственно, в 2-бром- или 2-иодпроизводное.

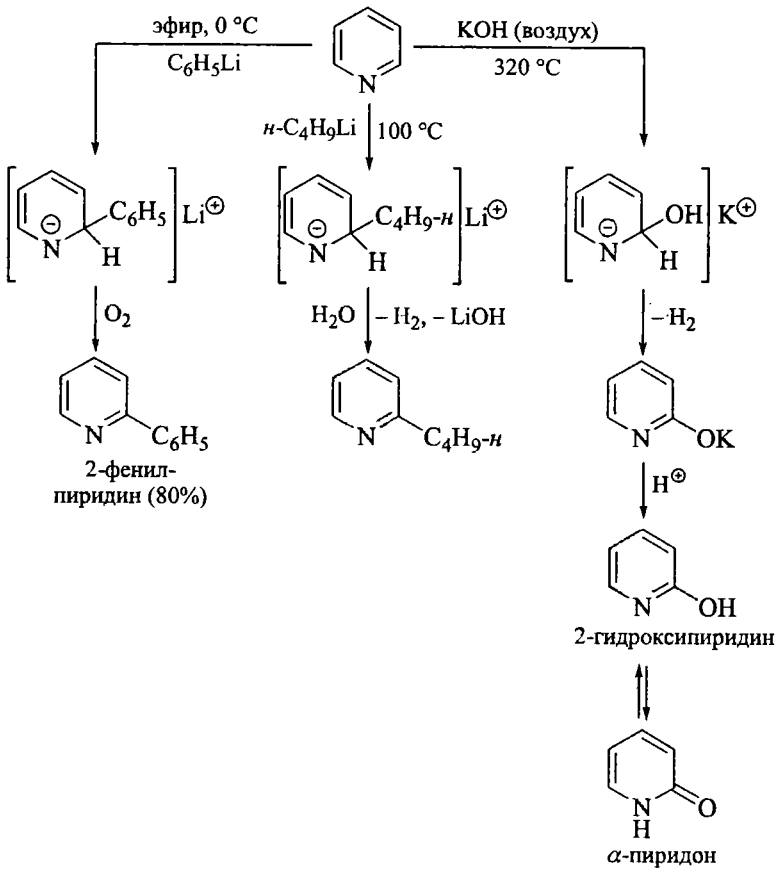
26.3.3. Реакции нуклеофильного замещения

Электроноакцепторное влияние атома азота в молекуле пиридина облегчает взаимодействие последнего с нуклеофильными реагентами, причем это влияние настолько велико, что даже при действии достаточно сильного основания осуществляется нуклеофильное замещение водорода вместо ожидаемого отрыва протона. Одной из важнейших реакций этого типа является открытая А. Чичибабиным (1914 г.) реакция аминирования пиридина действием амида натрия, позволяющая легко получать 2- и 4-аминопиридины.

3-Аминопиридины получают восстановлением соответствующих *β*-нитропиридинов. В отличие от 2-, 4-аминопиридинов 3-аминопиридины по свойствам подобны анилину.



При действии других сильных нуклеофилов, например, КОН (при сплавлении), фениллития, бутиллития и др., также могут осуществляться подобные реакции нуклеофильного замещения:

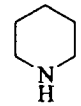


26.3.4. Реакции присоединения

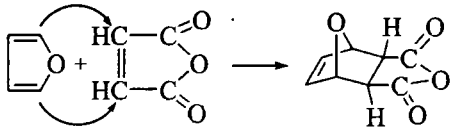
Следствием того, что среди пяти- и шестичленных моногетероциклов ароматический характер менее всего выражен у фурана (табл. 26-1), является отличающая его тенденция вступать в реакции присоединения, как это было

Таблица 26-2

Реакции гидрирования гетероциклов

Соединение	Восстанавливающий агент и условия	Продукт реакции	
		Название	Формула
Фуран	H_2/Pd, 25 °C, 0,1 МПа	Тетрагидрофуран	
Пиррол	H_2/Pt, CH_3COOH, 20 °C, 0,4 МПа	Пирролидин	
Тиофен	Na/Hg, C_2H_5OH	Тетрагидротиофен	
Пиридин	H_2/Pt, CH_3COOH, 20 °C, 0,1 МПа	Пиперидин	

показано на примерах нитрования, хлорирования, бромирования. Фуран гладко реагирует и с диенофилами, вступая в реакцию Дильса – Альдера.



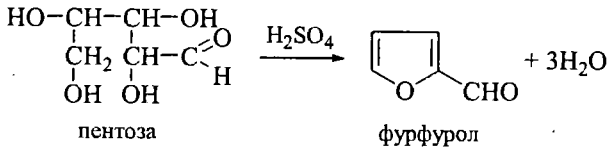
Гидрирование гетероциклов легко можно осуществить каталитически. Исключение составляет тиофен, который отравляет катализатор (табл. 26-2).

26.3.5. Производные фурана, пиррола и пиридина

Если фуран и пиррол представляют чисто теоретический интерес, то пиридин находит широкое применение в органическом синтезе в качестве растворителя или слабого основания. Достоинствами пиридина являются неограниченная растворимость в воде (это относится в том числе

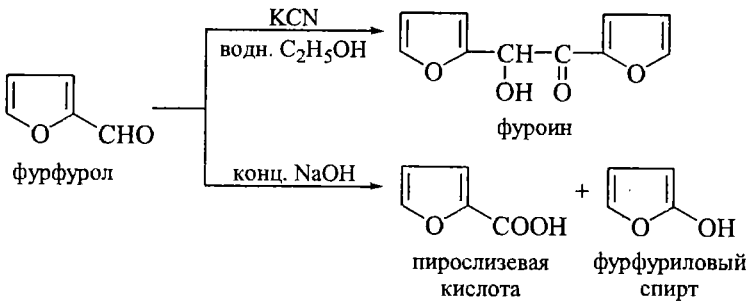
и к его солям), что облегчает выделение продуктов реакции, и доступность (пиридин и его гомологи получают фракционированием каменноугольной смолы). К недостаткам пиридина можно отнести неприятный, прилипчивый запах и токсичность.

Из производных фурана весьма доступным является фурфурол, получаемый дегидратацией пентозанов, которыми богаты многие отходы переработки растительного сырья (солома злаков, шелуха семян подсолнечника, коробочки хлопчатника, древесные отходы и др.).



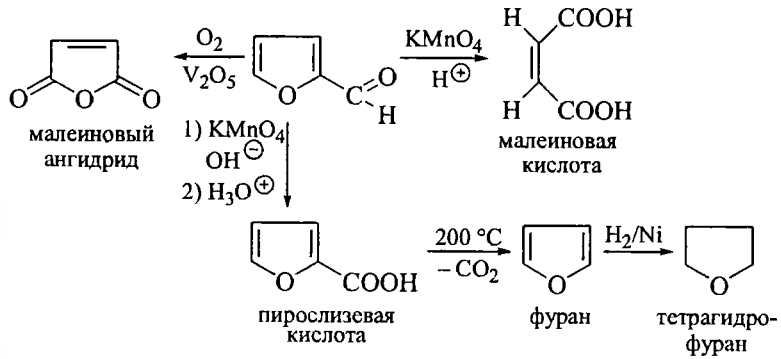
пентоза фурфурол

Фурфурол близок по свойствам к бензальдегиду. Например, он вступает в реакцию Канниццаро при взаимодействии с концентрированной щелочью, а при действии KCN — в реакцию, подобную бензоиновой конденсации:

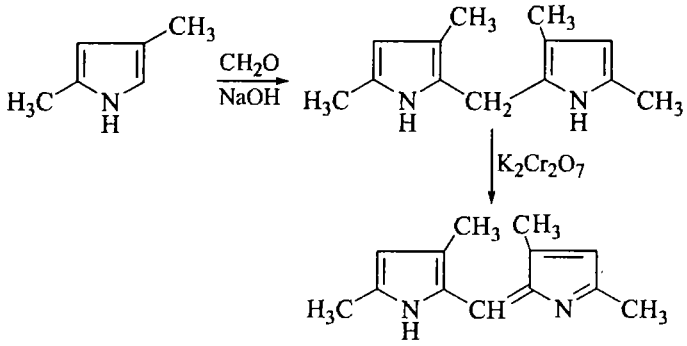


Окисление фурфурола в зависимости от условий и применяемого катализатора позволяет получить пирослизевую и малеиновую кислоты, малеиновый ангидрид.

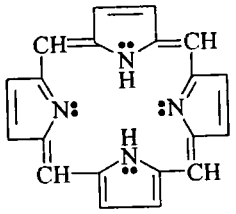
Пирослизевая кислота при нагревании декарбоксилируется до фурана, который при гидрировании дает тетрагидрофуран, используемый в качестве растворителя, например, для поливинилхлорида, и сырья для получения уретановых эластомеров, адипиновой кислоты и др. Фуран образуется и при прямом декарбонилировании фурфурола в присутствии $Zn(CrO_2)_2$. Как видим, фурфурол позволяет получить целую гамму продуктов, находящих широкое практическое применение. Сам фурфурол часто используют подобно формальдегиду, например, для получения фенолальдегидных смол.



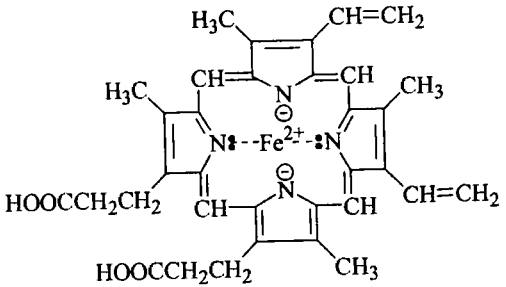
В отличие от производных фурана, синтезы производных пиррола пока не получили широкого практического значения. Это относится и к продуктам конденсации алкилпирролов с формальдегидом, которые являются желтыми или оранжевыми красителями (дипиррилметеновые).



Гораздо важнее природные пиррилметеновые красители. Природные красящие вещества крови (гем), печени (билирубин), зеленых растений (хлорофилл) содержат четыре пиррольных кольца, связанных α-CH группами. Гем и хлорофилл содержат порфиновое ядро, обладающее ароматическими свойствами (в сопряженной системе 26 электронов) и, соответственно, высокой термодинамической устойчивостью, энергия резонанса порфина равна 727,5 кДж.



порфин



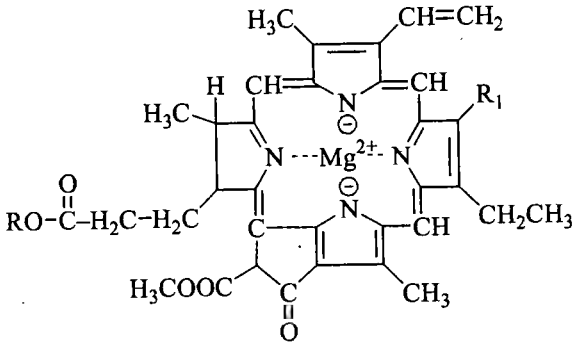
гем

Гемоглобин красных кровяных телец состоит из четырех гемов, каждый из которых связан с полипептидной цепью (растворимый в воде белок *глобин* содержит четыре нековалентно связанные субъединицы — две α-цепи из 141 и две β-цепи из 146 фрагментов аминокислот).

Связь гема с полипептидной цепью осуществляется за счет координации иона железа Fe^{2+} с атомом азота гистидина (пятая аминокислота в глобине). Шестым лигандом могут выступать O_2, CO и др. Комплекс гемоглобина с молекулярным кислородом O_2, называемый *оксигемоглобином*, замечателен тем, что ион железа Fe^{2+} при этом не окисляется, а переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое, уменьшая свой радиус и вдавливаясь в плоскость порфинового кольца. Молекула кислорода, таким образом, оказывается в образованном полипептидной цепью гидрофобном кармане, из которого вытеснена вода. По этой причине анионы $Cl^{\ominus}$, $HCO_3^{\ominus}$, SO_4^{2-}, фосфаты не могут войти в комплекс в качестве шестого лиганда.

Гемоглобин — основной компонент эритроцитов крови, он осуществляет транспорт кислорода от легких к тканям и углекислоты — из тканей в легкие, образуя при этом комплекс гемоглобина с CO_2 — *карбгемоглобин*. Положение равновесия зависит от соотношения парциальных давлений O_2 и CO_2. Механизм отравления такими газами, как CO, HCN, NH_3, SO_2, заключается в том, что они образуют значительно более прочные комплексы, и вытеснение этих лигандов кислородом невозможно или затруднено, резко нарушается транспортная функция гемоглобина в процессах дыхания, вследствие чего наступает кислородное голодание тканей.

В хлорофилле роль иона-комплексообразователя играет Mg^{2+}. Зеленый пигмент растений состоит из двух форм α- и β-хлорофилла:



хлорофилл

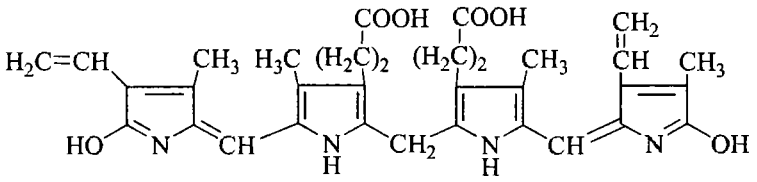
где: $R_1 = -CH_3$ — α-хлорофилл

или

$R_1 = -C(=O)H$ — β-хлорофилл

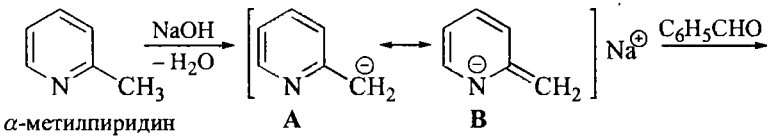
остаток фитола

Оранжевый краситель желчи — *билирубин* — является продуктом разложения гема.

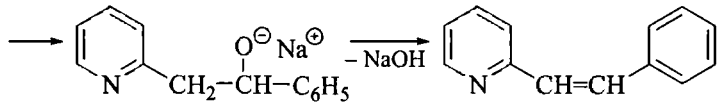


билирубин

Из производных пиридина в органических синтезах нашли применение алкилпроизводные: 2-, 3-, 4-метилпиридины (или α-, β-, γ-пиколины), диметилпиридины (лутидины) и др., галоген-, окси-, аминопиридины. α-,γ-Метилпиридины легко реагируют с альдегидами по типу альдольной конденсации:



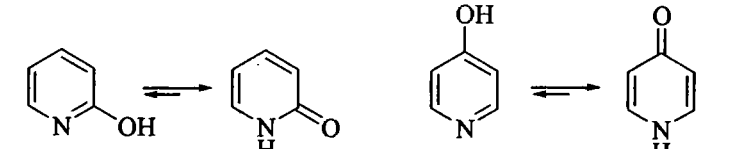
α-метилпиридин



симм-α-пиридилфенилэтилен
(стильбазол)

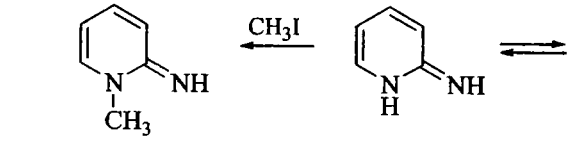
Повышенная подвижность атомов водорода метильных групп в α- и γ-метилпиридинах связана с электроноакцепторным влиянием атома азота, обусловливающим устойчивость карбаниона, который образуется при отрыве водорода за счет мезомерии (предельные структуры А и В). Такой стабилизации нет у карбаниона, образованного из β-метилпиридина.

2- и 4-гидроксипиридинам присуща таутомерия, причем в равновесной смеси преобладает оксо-форма. 3-Гидроксипиридины по своим свойствам являются типичными фенолами.

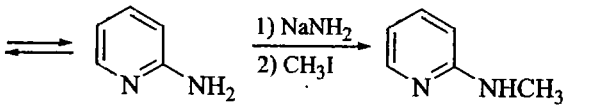


2-гидрокси-пиридин (окси-форма) — пиридон-2 (оксо-форма); 4-гидрокси-пиридин (окси-форма) — пиридон-4 (оксо-форма)

Если 3-аминопиридины, подобно анилину, не проявляют свойств, связанных с таутомерией, то 2- и 4-аминопиридины, подобно 2- и 4-гидроксипиридинам, реагируют в двух таутомерных формах — как аминопиридины и иминопиридоны.

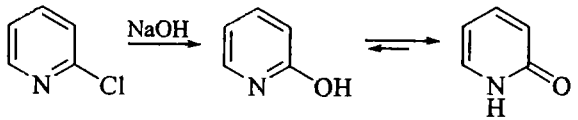


N-метил-2-иминопиридон — 2-иминопиридин



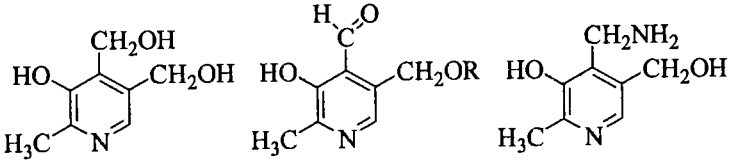
2-аминопиридин — 2-метиламинопиридин

2- и 4-галогенпиридины легко вступают в реакции нуклеофильного замещения аналогично *о*- и *п*-галогеннитробензолам, в то время как 3-галогенпиридины реагируют с нуклеофилами с трудом.



Из производных пиридина природного происхождения, имеющих важное практическое значение, отметим в первую очередь пиридоксин (витамин B_6), а также пиридоксаль и

пиридоксамин, которые в организме легко превращаются друг в друга, участвуя в различных биохимических превращениях — переаминировании (глава XXIV), декарбоксилировании (глава XXV) и других. Коферментом в этих превращениях служит пиридоксальфосфат.



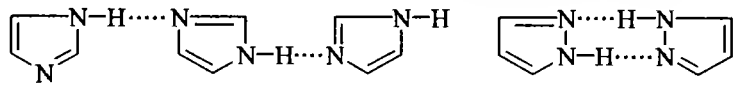
пиридоксин | пиридоксаль (R = H) пиридоксальфосфат (R = –PO_3H_2) | пиридоксамин

Недостаток в организме пиридоксаля — биохимического предшественника пиридоксальфосфата — вызывает ряд нарушений белкового обмена.

26.4. Пяти- и шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

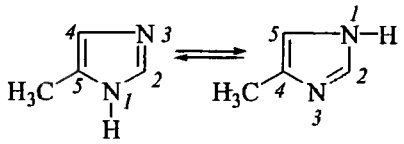
Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами, одним из которых является атом азота, — азолы — высокоароматичны (за исключением оксазола). В отличие от фурана и пиррола, азолы, за исключением оксазола, а также пиримидин стойки к воздействию сильных кислот в жестких условиях и окислителей. Такая стойкость в кислых средах становится понятной, если принять во внимание, что один из атомов азота у азолов подобен атому азота пиридина.

Все азолы и пиримидин хорошо растворимы в воде, а имидазол и пиразол сильно ассоциированы за счет образования водородных связей, вследствие чего имеют высокие температуры кипения (256 °С и 187 °С соответственно; пиррол кипит при 130 °С, пиридин — 115 °С, пиримидин — 124 °С, тиазол — 117 °С). Водородная связь образуется с участием атома водорода заметно поляризованной N–H связи:

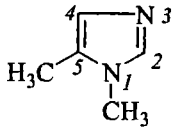


имидазол | пиразол

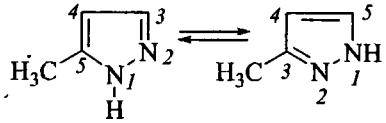
Легкость диссоциации связи N–H обусловливает легкость миграции водорода от одного атома азота к другому в имидазоле и пиразоле.



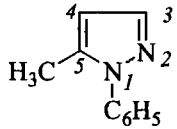
5(4)-метилимидазол



1,5-диметилимидазол



5(3)-метилпиразол



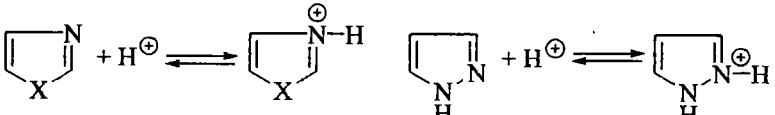
5-метил-1-фенилпиразол

Замещение водорода связи N–H устраняет таутомерию.

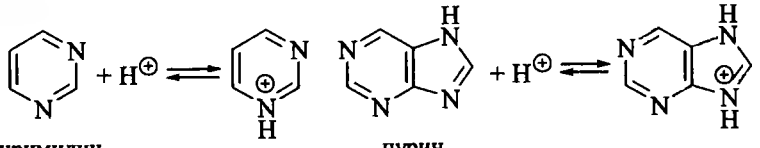
Подвижность водорода связи N–H в имидазольном цикле гистидина (аминокислоты, фрагмент которой входит в состав белков), играющего роль активного центра гидролитических ферментов, обусловливает появление протона и, соответственно, кислотный катализ гидролиза белков по пептидной связи.

26.4.1. Химические свойства азолов и пиримидина

Кислотно-основные свойства. Азолы и пиримидин проявляют основные свойства с сильными кислотами, причем в азоле и пиримидине протонированию подвергается «пиридиновый» атом азота, а в пурине — азот имидазольного цикла.



где X = O, S, NH

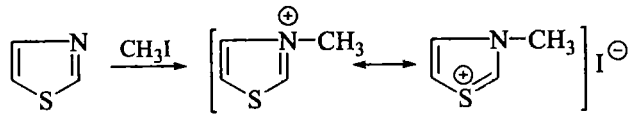


пиримидин пурин

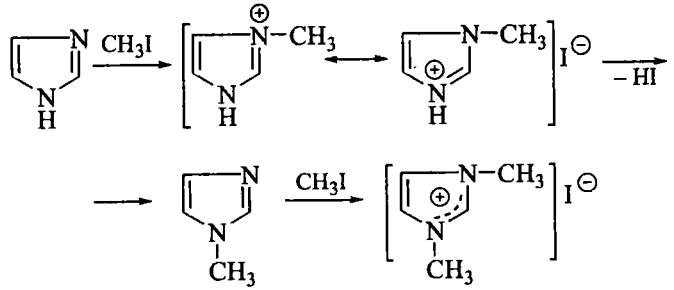
Имидазол и пиразол проявляют более сильные кислотные свойства, чем пиррол, образуя соли с ионами металлов.

Реакции с электрофильными реагентами по атому азота. Электрофильные реагенты способны реагировать с азолами как по атомам азота, так и по атомам углерода. Из реакций первого типа имеют практическое значение алкилирование и ацилирование.

Алкилирование тиазола дает четвертичную соль, строение катиона которой описывается с помощью предельных структур следующим образом:

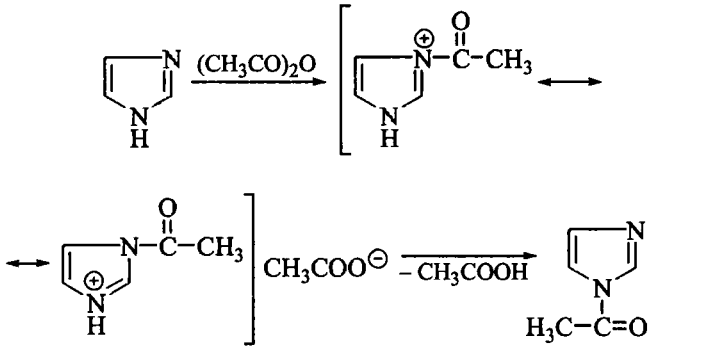


Имидазолы и пиразолы образуют при алкилировании N-алкилпроизводные, причем возможно повторное алкилирование.



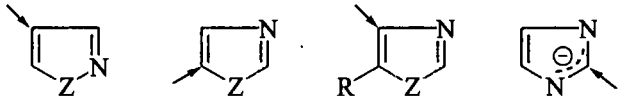
N-метилимидазол

Ацилирование по азоту имидазола и пиразола (в последнем случае образуется менее устойчивое ацилпроизводное) осуществляют обычным образом, например, уксусным ангидридом:



N-ацетилимидазол

Реакции электрофильного замещения. Азолы вступают в реакции электрофильного замещения значительно труднее, чем их моногетероатомные аналоги — фуран, тиофен, пиррол. Подобно пиридину атом азота азолов оказывает электроноакцепторное влияние, сходное с влиянием нитрогруппы $-NO_2$. В реакциях электрофильного замещения азолов реализуется следующая ориентация:



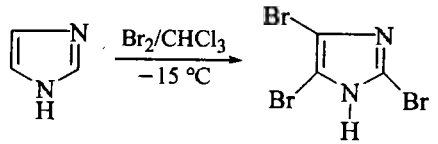
(Z = NH, O) (Z = NH, S, O) (Z = NH, O, S)

В ряду азолов способность к электрофильному замещению уменьшается в последовательности:

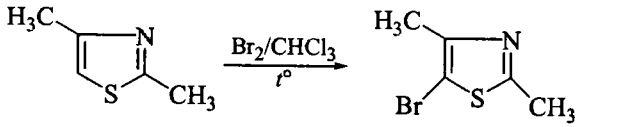
имидазол > тиазол > оксазол

замедляется электрофильное замещение

Галогенирование. Имидазолы очень легко бромируются даже в отсутствие катализаторов, необходимых при галогенировании бензола.



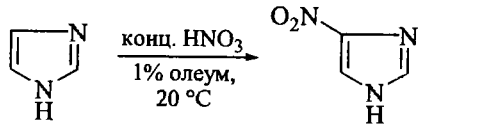
2,4,5-трибромимидазол



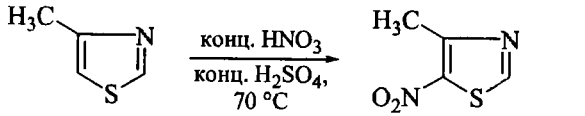
2,4-диметилтиазол 2,4-диметил-5-бромтиазол

Тиазол в этих условиях не бромируется. Однако введение метильных групп активирует ядро, и бромирование 2,4-диметилазола удается осуществить.

Нитрование. Имидазол нитруется легче всех азолов смесью конц. HNO_3 и 1% олеума при комнатной температуре. Пиразол нитруется также легко, а тиазол не нитруется в олеуме даже при 160 °С. Введение метильной группы позволяет осуществить нитрование 4-метилтиазола, причем сравнительно легко:

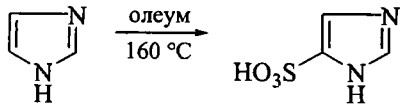


4(5)-нитроимидазол

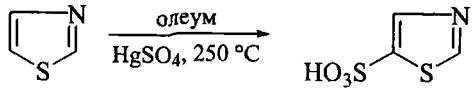


4-метилтиазол 4-метил-5-нитротиазол

Сульфирование имидазола также идет легче и в более мягких условиях, чем в случае тиазола:



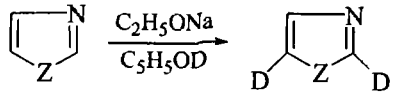
имидазол-5(4)-сульфокислота (60%)



тиофен-5-сульфокислота (65%)

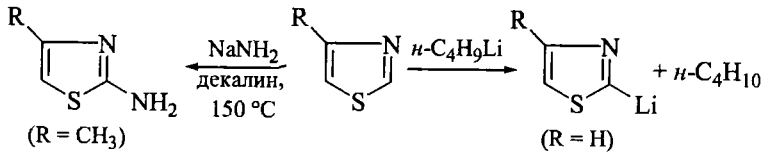
Реакции электрофильного замещения в пиримидине идут труднее по сравнению с пиридином, причем по C_5 атому. В отсутствие электронодонорных заместителей эти реакции не идут вообще; с одним таким заместителем, например, –OR или $–NH_2$, — с трудом, примерно как в случае пиридина; с двумя — как в случае бензола; с тремя — как в случае фенола.

Нуклеофильное замещение. В отличие от пиридина сильные нуклеофилы при взаимодействии с азолами отщепляют протон от С–Н связи и не вступают в реакции нуклеофильного замещения.



где Z = O, S, NH

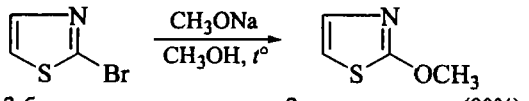
Только тиазол аминируется по Чичибабину, но с металлорганическими соединениями он также реагирует как С–Н-кислота.



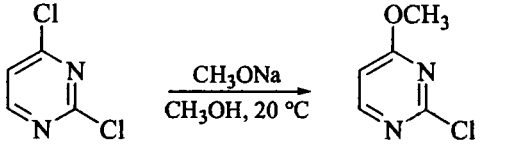
(R = CH_3) (R = H)

Легко вступают в реакции нуклеофильного замещения по аналогии с 2- и 4-галогенпиридинами 2-галогентиазолы,

2- и 4-галогенпиримидины, причем в положение 4 реакции идут легче, чем в положение 2.



2-бромтиазол — 2-метокситиазол (80%)



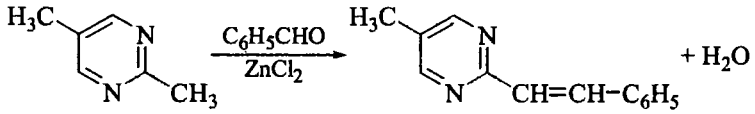
2,4-дихлорпиримидин — 4-метокси-2-хлорпиримидин (40%)

В то же время галогенимидазолы устойчивы к действию нуклеофильных реагентов.

26.4.2. Производные азолов, пиримидина и пурина

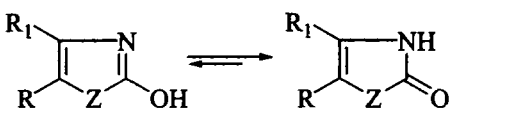
Из производных этих соединений отметим алкил-, гидрокси- и аминопроизводные.

2-Алкилимидазолы, 2- и 4-алкилпиримидины обладают повышенной подвижностью α-атома водорода алкильных групп, легко реагируя с альдегидами по типу альдольной конденсации, окисляясь до карбоновых кислот подобно 2- и 4-алкилпиридинам.

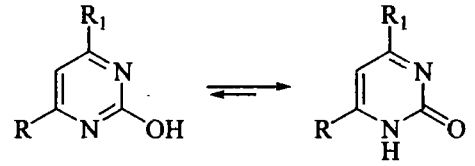


2,5-диметилпиримидин — 5-метил-2-(β-фенилвинил)-пиримидин

Для гидроксипроизводных азолов, пиримидинов и пуринов характерна, по аналогии с гидроксипиридинами, *оксо-окси* таутомерия с подавляющим преобладанием оксоформы.

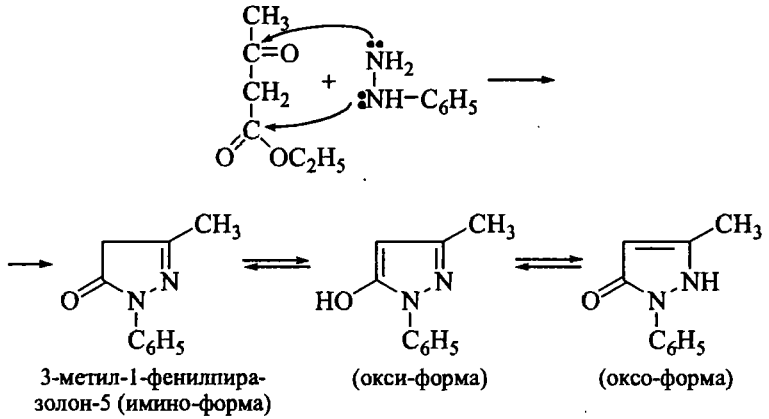


имидазолоны-2 (Z = NH)
тиазолоны-2 (Z = S)



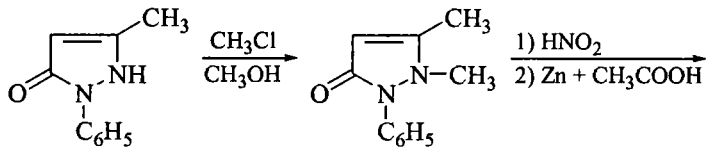
2-гидроксипиримидины — пиримидоны-2

Среди замещенных пиразолонов наибольшее практическое значение имеют фенилпиразолоны, которые существуют в трех таутомерных формах:

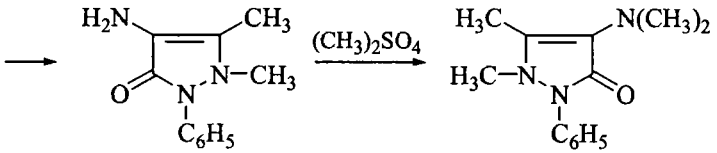


3-метил-1-фенилпиразолон-5 (имино-форма) — (окси-форма) — (оксо-форма)

3-Метил-1-фенилпиразолон-5 выделяется в виде кристаллов с т. пл. 127 °С, но его свойства свидетельствуют о наличии трех таутомерных форм. Так, метилирование диметилсульфатом или метилхлоридом идет по положению 2, то есть реагирует оксо-форма, с образованием 2,3-диметил-1-фенилпиразолона-5 (антипирина) (Л. Кнорр, 1883).



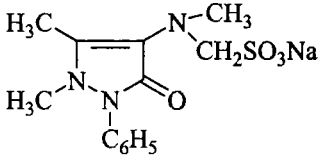
2,3-диметил-1-фенил-пиразолон-5 (антипирин)



2,3-диметил-1-фенил-4-аминопиразолон-5 (4-аминоантипирин)

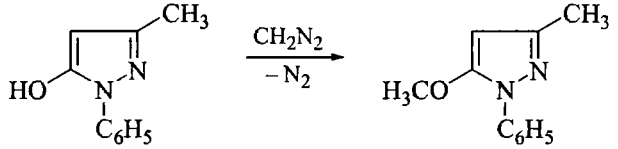
амидопирин (пирамидон)

Антипирин долго применялся как жаропонижающее средство, пока не были получены более эффективные жаропонижающие и болеутоляющие препараты, например, *амидопирин* (пирамидон), *анальгин* и др. Синтез амидопирина через ключевой 4-аминоантипирин показан выше. Анальгин получают действием на последний формальдегидом и $NaHSO_3$ с последующим метилированием диметилсульфатом.



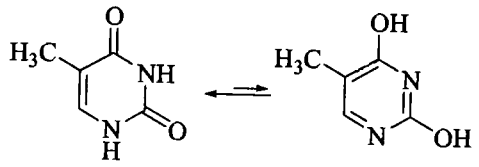
анальгин

Метилирование окси-формы 3-метил-1-фенилпиразолона-5 диазометаном дает О-метилпроизводное:

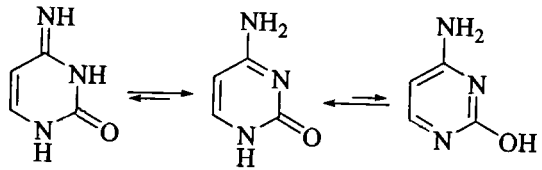


3-метил-1-фенил-5-метоксипиразол

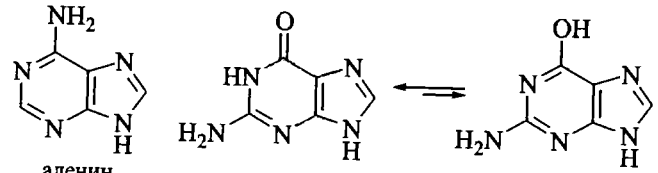
Пиримидиновые и пуриновые основания (приведены ниже), входящие в состав нуклеиновых кислот, содержат группы –OH и $–NH_2$. Для этих оснований так же характерны таутомерные превращения с преобладанием в равновесных смесях оксо- и аминоформ.



тимин

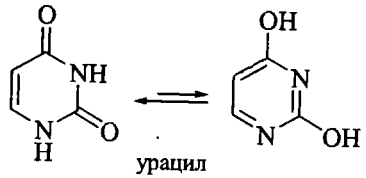


цитозин



аденин

гуанин



урацил

26.5. Нуклеиновые кислоты

Важнейшими природными соединениями, содержащими гетероциклы, несомненно являются нуклеиновые кислоты. Биологическая роль нуклеиновых кислот, заключающаяся в хранении, реализации и передаче наследственных свойств организмов, обеспечении в клетках очень ответственной функции биосинтеза белков, рассматривается подробно в курсах биохимии [91, 92]. Мы остановимся только на особенностях строения нуклеиновых кислот.

Нуклеиновые кислоты — это высокомолекулярные водорастворимые биополимеры, которые при гидролизе образуют эквимолекулярную смесь *гетероциклических оснований, пентоз и фосфорной кислоты.*

Нуклеиновые кислоты делятся на два класса:

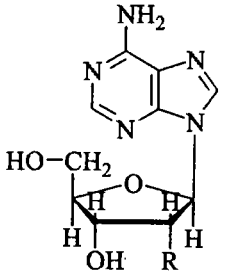
- рибонуклеиновые кислоты (РНК, содержат фрагмент *D*-рибозы),
- дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК, содержат фрагмент 2-дезокси-*D*-рибозы).

В организме нуклеиновые кислоты выполняют все свои функции в комплексе с белками (нуклеопротеиды), которые существуют или длительное время, например, хроматин, рибосомы, вирусные частицы, или короткое время, распадаясь после завершения своей функции, например, ДНК-, РНК-полимеразы, репрессоры, активаторы и др.

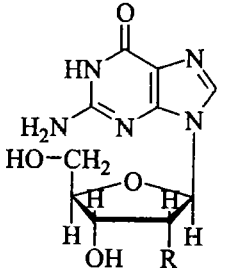
Гидролиз нуклеопротеидов осуществляется в следующей последовательности:

нуклеопротеиды
↓
нуклеиновая кислота + белок
↓
нуклеотиды
↓
нуклеозиды + фосфорная кислота
↓
гетероциклические основания + пентоза

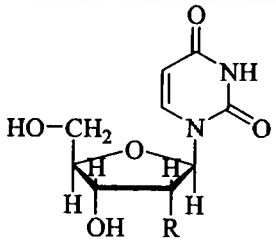
Нуклеозиды представляют собой N-гликозиды *D*-рибозы и 2-дезокси-*D*-рибозы, агликонами в которых, за редким исключением, являются тимин, цитозин, урацил, аденин, гуанин.



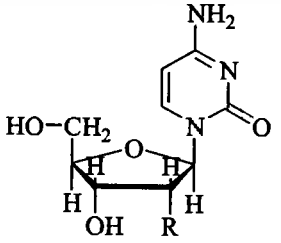
аденозин (R = OH)
дезоксиаденозин (R = H)



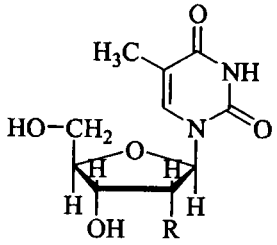
гуанозин (R = OH)
дезоксигуанозин (R = H)



уридин (R = OH)
дезоксиуридин (R = H)



цитидин (R = OH)
дезоксицитидин (R = H)



риботимидин (R = OH)
тимидин (R = H)

Нуклеотиды в своем составе имеют нуклеозид, связанный с остатком фосфорной кислоты ($-OPO_3H_2$) обычно через C'_3 или C'_5 атом пентозы. Группа $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-OH$ $\underset{OH}{|}$ обладает кислотными свойствами, поэтому нуклеотиды называют или фосфатами, или кислотами (табл. 26-4).

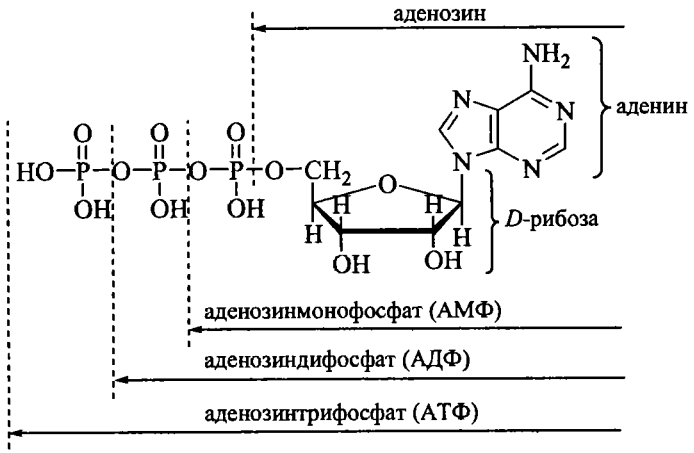
Таблица 26-4

Наиболее распространенные нуклеотиды

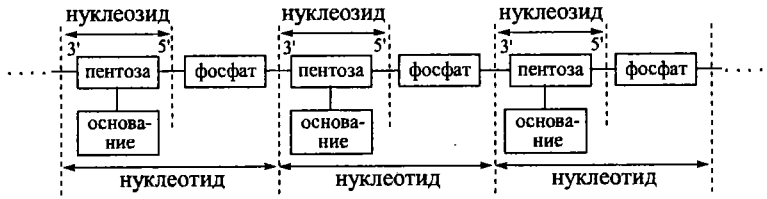
Пентоза	Основание	Название нуклеотида		
		как кислоты	как монофосфата	Краткое обозначение
D-Рибоза	Аденин	2′-Адениловая	Аденозин-2′-монофосфат	A(2′)p
D-Рибоза	Аденин	3′-Адениловая	Аденозин-3′-монофосфат	Ap
D-Рибоза	Аденин	5′-Адениловая	Аденозин-5′-монофосфат	pA
D-Рибоза	Урацил	3′-Уридиловая	Уридин-3′-монофосфат	Up
D-Рибоза	Гуанин	3′-Гуаниловая	Гуанозин-3′-монофосфат	Gp
D-Рибоза	Цитозин	3′-Цитидиловая	Цитидин-3′-монофосфат	Cp
2-Дезокси-*D*-рибоза	Аденин	Дезоксиадениловая	Дизоксиаденозин-5′-монофосфат	pdA
2-Дезокси-*D*-рибоза	Гуанин	Дезоксигуаниловая	Дезоксигуанозин-5′-монофосфат	pdG
2-Дезокси-*D*-рибоза	Тимин	Тимидиловая	Тимидин-5′-монофосфат	pdT
2-Дезокси-*D*-рибоза	Цитозин	Дезоксицитидиловая	Дезоксицитидин-5′-монофосфат	pdC

Примечание: 5′-фосфаты — *p* слева, 3′-фосфаты — *p* справа, 2′-фосфаты — (2′)*p*.

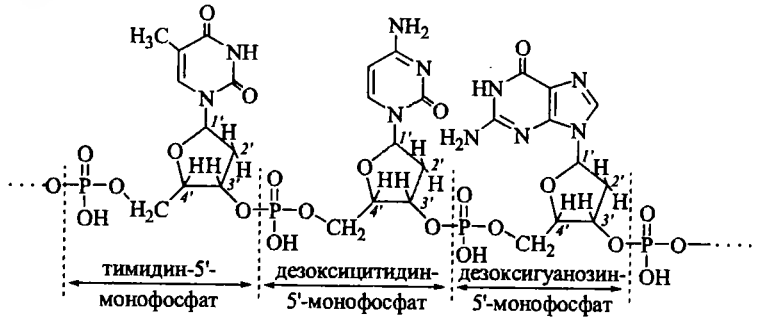
Приведем пример одного из важнейших нуклеотидов, участвующих в биохимических превращениях, — аденозин-5′-монофосфата (АМФ), продукта распада аденозинтрифосфата (АТФ) через промежуточный аденозиндифосфат (АДФ):



Нуклеиновые кислоты образуются за счет соединения нуклеотидов посредством остатка фосфорной кислоты через C'_3 и C'_5 атомы пентоз, гетероциклические основания при этом остаются в боковой части полимерной цепи. Схематически первичная структура нуклеиновых кислот примет следующий вид:



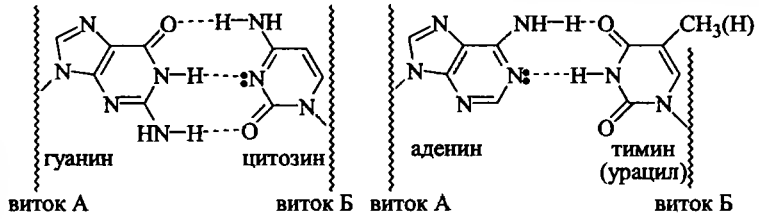
Например, фрагмент участка ДНК выглядит следующим образом:



Вариация структуры нуклеиновых кислот происходит за счет вариации последовательности гетероциклических оснований в их боковой части. В состав ДНК входят в основном фрагменты аденина, гуанина, цитозина и тимина; РНК — фрагменты аденина, гуанина, цитозина и урацила.

Вторичная структура нуклеиновых кислот, представляющая собой двойную спираль переплетающихся двух полимерных цепей ДНК, двуспиральных фрагментов РНК, одноцепочечные участки РНК, обязана своим образованием возникновению водородных связей между пиримидиновыми и пуриновыми основаниями. Это крупнейшее открытие XX века, сделанное Дж. Уотсоном и Ф. Криком в 1953 г. (Нобелевская премия 1962 г.), стало возможным благодаря интеграции различных биологических, химических и физических методов исследования.

Наилучшие условия для образования максимального числа водородных связей и компактной пары реализуются при взаимодействии оксо- и амино-форм гуанина и цитозина, аденина и тимина (урацила). Эти пары, называемые комплементарными, образуют поперечные водородные связи между двумя витками двойной спирали ДНК, двуспиральных фрагментов РНК, витками спиральных одноцепочечных участков РНК (подробнее см. в [91; 92]).

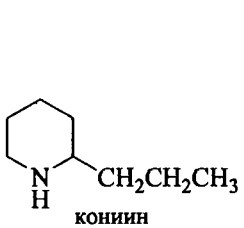


26.6. Алкалоиды

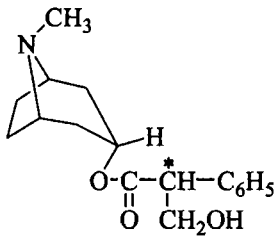
Большую группу природных соединений растительного происхождения, содержащих гетероциклы, составляют *алкалоиды* (щелочеподобные; от лат. *alcali* — щелочь) — азотсодержащие вещества основного характера. Алкалоиды широко распространены в растительном мире и обычно обладают высокой физиологической активностью, часто являются сильными ядами. Рассмотрим только некоторых представителей отдельных групп алкалоидов, которые обычно классифицируют по типу гетероциклов, содержащих их.

Кониин содержится наряду с другими родственными алкалоидами в болиголове (*Conium maculatum*), от сока которого, по легенде, умер приговоренный к смерти Сократ.

Кониин является сильным ядом, вызывая паралич центральной нервной системы (ЦНС), мышц, двигательных нервов, дыхательного центра.


кониин

никотин


(–)-гиосциамин
(±)-атропин

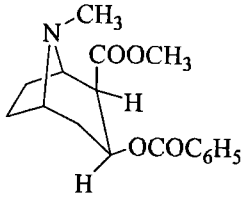
Никотин выделен в качестве главного алкалоида из табака (*Nicotiana tabacum*) (до 75% общего содержания алкалоидов). Никотин крайне токсичен, его смертельная доза для человека — около 40 мг.

В малых дозах никотин возбуждает вегетативные нервные окончания, а затем блокирует их, стимулирует деятельность желез, повышает кровяное давление. Никотин является мутагеном (вызывает генетические мутации) и тератогеном (нарушитель развития плода) для некоторых низших животных. Табачный дым содержит и другие алкалоиды табака, а также канцерогенные вещества. Поэтому среди курящих высок процент больных раком легких.

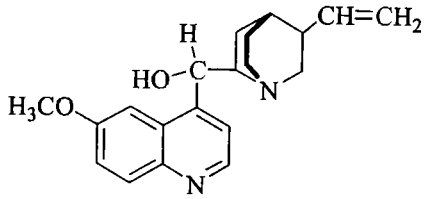
Гиосциамин (левовращающий изомер) является основным алкалоидом ядовитых растений белены (*Hyoscyamus niger*) и белладонны, или красавки (*Atropa belladonna*).

Рацемат гиосциамина известен как *атропин*. Это средство оказывает сильное действие на парасимпатическую нервную систему. В малых дозах подавляет деятельность желез, сокращая или приостанавливая выделение слюны, пота, мокроты, вызывает расширение зрачка. В больших дозах очень токсичен, вызывая остановку дыхания.

Кокаин выделяют из листьев кустарника *Erythroxylum coca* (Перу, Боливия, Колумбия). Индейцы Южной Америки еще в древние времена использовали листья *coca* в качестве стимулирующего и возбуждающего средства. В медицине применяется как одно из сильнейших местноанестезирующих (обезболивающих) средств. Однако кокаин является сильным наркотиком, вызывающим быстрое привыкание и зависимость организма. В больших дозах кокаин токсичен, вызывает паралич ЦНС.



кокаин

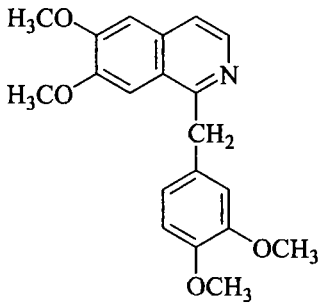


хинин

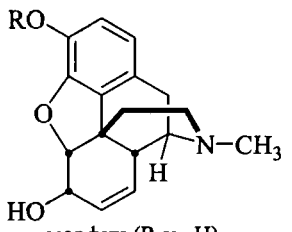
Хинин — один из алкалоидов хинного дерева (*Cinchona*), распространенного в Южной Америке, выделен впервые в 1820 г.

Хинин применялся как жаропонижающее средство и долгое время был единственным лекарством против острых малярийных заболеваний. Только в 20-е годы XX столетия были найдены другие антималярийные средства, такие, как плазмохин, плазмоцид, циклохин, акрихин и др. [95].

Папаверин выделяют из *опия* — загустевшего млечного сока опийного мака (*Papaver somniferum*), он используется как сосудорасширяющее и противосудорожное средство.



папаверин



морфин (R = –H)
кодеин (R = –CH_3)

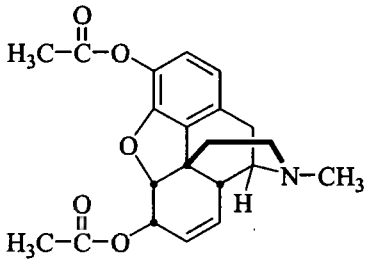
Морфин и ***кодеин*** относятся ко второй группе алкалоидов опийного мака и являются главными наркотическими компонентами опия. В малых дозах морфин используют как обезболивающее средство, но в редких случаях, так как организм быстро привыкает к нему и развивается наркотическая зависимость. Кодеин является более слабым наркотиком, он входит наряду с терпингидратом в состав средств от кашля.

Наркотическое действие опия известно уже давно, особенно в Южной, Юго-Восточной, Восточной, Средней Азии, где он находит широкое применение в народной медицине, в быту — как обезболивающее, регулирующее пищеварение, одурманивающее средство.

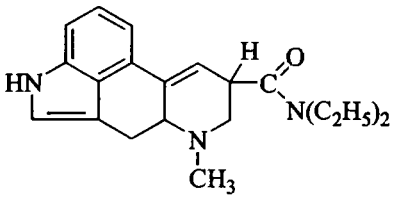
Алкалоиды опия угнетают ЦНС, начиная с высших центров головного мозга.

Героин является синтетическим наркотиком, более сильным, чем морфин. Наркотическая зависимость при его

употреблении наступает быстрее, и она сильнее, чем в случае морфина.



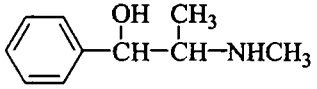
героин



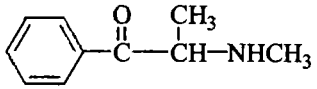
диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД)

Диэтиламид лизергиновой кислоты (LCD, или ЛСД) получают синтетически из лизергиновой кислоты, выделяемой из экстрактов спорыньи (грибок, паразитирующий на колосьях злаков, особенно ржи). ЛСД является одним из самых сильных галюциногенов — достаточно всего 50 мкг для психического расстройства, вызова шизофренических галюцинаций продолжительностью до 24 часов.

Эфедрин выделен из тропического кустарника *Ephedra vulgaris* и находит применение в медицинской практике при лечении сенной лихорадки, хронической бронхиальной астмы, расширяет зрачки глаз, повышает давление, стимулирует деятельность сердца подобно адреналину.



эфедрин



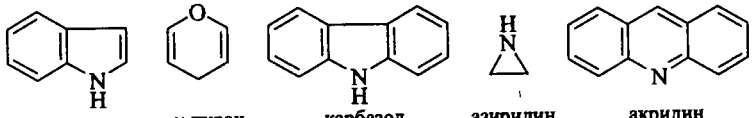
эфедрон

Эфедрин обладает наркотическом эффектом, его стимулирующее и возбуждающее действие достаточно продолжительно (до нескольких суток).

Эфедрон, синтетический наркотик, оказывает более сильное наркотическое действие по сравнению с эфедрином, этим он и опасен.

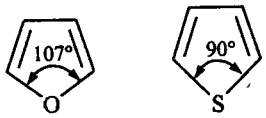
Задачи и упражнения

1. Обладают ли ароматическими свойствами приведенные ниже гетероциклы?



индол γ-пиран карбазол азиридин акридин

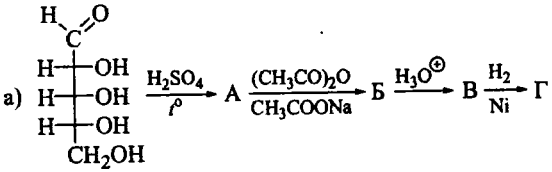
2. Какие типы гибридизации атомов O и S в фуране и тиофене можно предположить, если валентные углы у них имеют следующие величины:



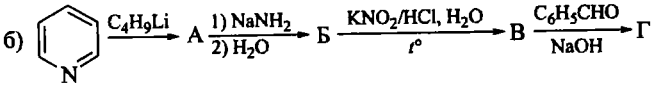
Как это можно использовать для объяснения основности фурана и тиофена, устойчивости тиофена в кислых средах в отличие от фурана?

3. Сравните основности и поведение в кислых средах анилина, пиррола, пиридина, имидазола.

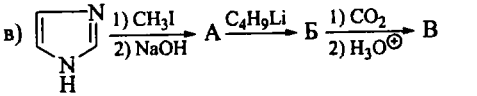
4. Осуществите следующие превращения:



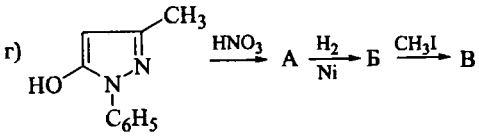
а)



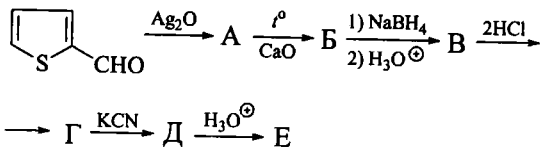
б)



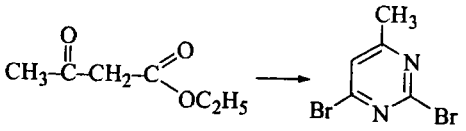
в)

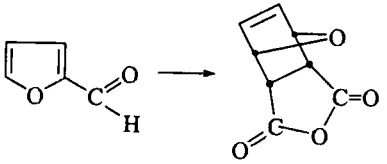


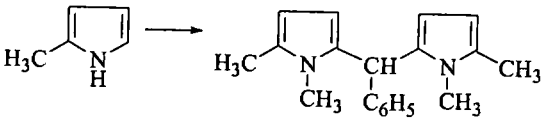
г)

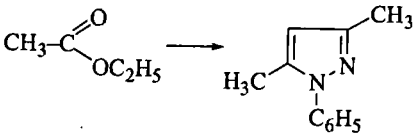
д) 

5. Предложите синтезы следующих соединений:

а) 

б) 

в) 

г) 

6. Приведите структуры следующих тринуклеотидов:
а) ApUpGp;
б) A(2′)pCppA;
в) pdApdGpdC.

XXVII. Металлорганические соединения

Химия металлорганических соединений является одной из наиболее динамично развивающихся в последние годы. Это связано с исключительно разнообразной реакционной способностью этих соединений и превращениями, которые идут с их участием. Неслучайно металлорганические соединения нашли широкое применение как в препаративных синтезах, так и в промышленности в качестве реагентов и катализаторов.

Металлорганическими называют соединения со связями C–Металл. В качестве металла могут быть использованы Li, Na, K, Ca, Mg, Be, Al, Sn, Pb, Zn, Cd, Fe, Ni, Cr, Hg и другие. Органические остатки могут быть самыми разнообразными: *алкильные, алкенильные, арильные, аллильные и др.*

27.1. Строение металлорганических соединений

По характеру связи C–Металл металлорганические соединения можно классифицировать как:

- ионные соединения,
- ковалентные соединения с σ-связью,
- соединения с электрон-дефицитными связями,
- металлорганические π-комплексы.

Такое подразделение часто бывает условным, поскольку резкой границы между такими соединениями нет. Полезной является предложенная Полингом характеристика химических связей по степени ионности (таблица 27-1).

Чем выше ионность связи, тем более реакционноспособным является металлорганическое соединение. Так, если калий- и натрийорганические соединения бурно реагируют с водой, диоксидом углерода, самовоспламеняются на воздухе, то свинец- и ртутьорганические соединения ве-

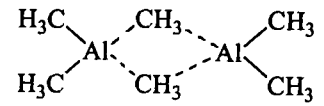
Таблица 27-1

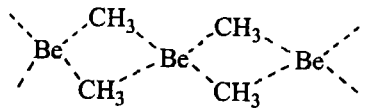
Ионный характер связей углерод – металл

Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %
C–K	51	C–Mg	35	C–Sn	12
C–Na	47	C–Al	22	C–Pb	12
C–Li	43	C–Zn	18	C–Hg	9
C–Ca	43	C–Cd	15		

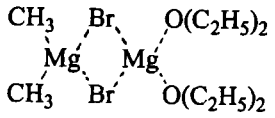
дут себя как типичные ковалентные соединения — относительно летучи, растворимы в неполярных растворителях, сравнительно устойчивы на воздухе.

Литий-, бериллий-, магний- и алюминийорганические соединения склонны к образованию трехцентровых электрон-дефицитных связей («банановые» связи).





В координации с атомом металла могут участвовать и молекулы растворителя, имеющие неподеленную пару электронов.



Для переходных металлов характерно образование π-комплексов, которые широко применяются в настоящее время в качестве катализаторов.

Влияние ионности связей на физические и химические свойства металлорганических соединений иллюстрируется данными, представленными в таблице 27-2.

Таблица 27-2

Влияние ионности связи на свойства некоторых металлорганических соединений

Соединение	Ионность связи C–Метал., %	Температура, °C		Растворимость в алканах	Реакционная способность					
		плавления	кипения		HCl	H_2O	O_2	CO_2	ацетон	диэтиловый эфир	>C=C<
CH_3Na	47	Разл.	–	–	+	+	+ *а*	+	+	+	± *б*
CH_3Li	43	Разл.	–	±	+	+	+ *а*	+	+	+	+ *б*
$(CH_3)_2Mg$	35	?	Слегка летуч	–	+	+	+ *а*	+	+	+	–
$(CH_3)_2Zn$	18	–40	46	+	+	+	+ *а*	–	+	–	–
$(CH_3)_2Hg$	9	< 0	96	+	+	–	–	–	–	–	–

Примечание: *а* — самовоспламенение, *б* — с активными алкенами.

27.2. Способы получения металлорганических соединений

Взаимодействие металлов с галогенуглеводородами. Этим методом получают производные умеренно активных металлов, например, лития, магния, цинка, алюминия. Реакцию осуществляют обычно в диэтиловом эфире, тетрагидрофуране, реже — в алканах, исключая воздействие влаги, кислорода и CO_2, в атмосфере инертного газа — азота или аргона.

$$CH_3Br + Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} \underset{\text{метилмагний-бромид}}{CH_3MgBr}$$

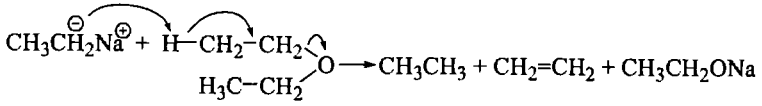
$$CH_3Br + Li \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} \underset{\text{метиллитий}}{CH_3Li} + LiBr$$

Растворимость образующихся магний- и литийорганических соединений, характеризующихся высокой ионностью связи С–Металл, объясняется образованием комплексов с участием диэтилового эфира (см. выше). Менее активные металлы, например, ртуть, олово, реагируют только в виде сплавов с натрием (сплавы ртути называются амальгамы).

$$CH_3I + Hg(Na) \longrightarrow (CH_3)_2Hg + NaI$$

Более активные металлы, например, натрий и калий, в таких условиях получать нельзя, так как под действием натрий- и калийорганических соединений идут побочные процессы разложения диэтилового эфира по реакции *E*2 и взаимодействия с алкилгалогенидом по реакции Вюрца.

$$CH_3CH_2Na + CH_3CH_2Br \begin{cases} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad \text{(реакция Вюрца)} \\ \xrightarrow{E2} CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 + NaBr \end{cases}$$



Реакционная способность галогенидов изменяется в порядке I > Br > Cl > F. Обычно применяют бром- и иодпроизводные, поскольку $MgCl_2$, в отличие от $MgBr_2$ и MgI_2, очень слабо растворим в эфире, покрывая поверхность металла и замедляя реакцию. Фторуглеводороды мало активны, и, например, магнийорганические фториды неизвестны.

Винил- и арилгалогениды, как менее реакционноспособные по сравнению с алкилгалогенидами, образуют магнийпроизводные в тетрагидрофуране (т. кип. 66 °С, ε = = 7,24; у диэтилового эфира т. кип. 35 °С, ε = 4,22).

$$CH_2{=}CH{-}Br \xrightarrow[\text{тетрагидро-фуран}]{Mg} CH_2{=}CHMgBr$$

Обмен *галогена* на металл применяют, если не удается осуществить реакцию металла с галогенуглеводородами напрямую из-за недостаточной активности последнего.

Замещение металла на металл осуществляют для получения натрий- и калийорганических соединений из менее активных металлорганических соединений, так как прямое взаимодействие металла с органическими галогенидами идет слишком бурно или сопровождается образованием побочных продуктов (см. выше).

$$(CH_3)_2Hg + 2Na \longrightarrow 2CH_3Na + Hg$$

Взаимодействие металлорганических соединений с *галогенидами* металлов применяют для получения малоактивных металлорганических соединений, например, ртуть- и кадмийпроизводных. В таких реакциях равновесие смещено в сторону образования неорганической соли более электроположительного металла.

$$CH_3MgCl + HgCl_2 \rightleftharpoons \underset{\text{метилртуть-хлорид}}{CH_3HgCl} + MgCl_2$$

$$2CH_3MgCl + CdCl_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2Cd + 2MgCl_2$$
диметилкадмий

Присоединение металла и водорода к алкенам реализуется в промышленности для получения триалкилалюминиевых соединений (катализаторы Циглера) при катализе триалкилалюминием по схеме:

$$2Al + 3H_2 + 4(C_2H_5)_3Al \longrightarrow 6(C_2H_5)_2AlH$$
диэтилалюминий-гидрид

$$6(C_2H_5)_2AlH + 6CH_2{=}CH_2 \longrightarrow 6(C_2H_5)_3Al$$

суммарное уравнение

$$2Al + 3H_2 + 6CH_2{=}CH_2 \longrightarrow 2(C_2H_5)_3Al$$

Этим способом в промышленности получают, например, триизобутилалюминий (ТИБА) — катализатор полимеризации олефинов, окиси этилена и др.

Взаимодействие металлорганических соединений с С–Н-кислотами позволяет получать соответствующие им металлорганические соединения, например, из алкинов, циклопентадиена и др.

$$CH_3MgBr + CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3C{\equiv}CMgBr + CH_4$$ (реакция Иоцича)

Наиболее важными в препаративном плане являются магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра). Рассмотрим химические свойства металлорганических соединений на конкретных примерах.

27.3. Химические свойства магнийорганических соединений

Реактивы Гриньяра, связь C–Mg которых обладает относительно высокой степенью ионности (35%), проявляют основные и нуклеофильные свойства.

Реактивы Гриньяра как основания необратимо реагируют с протонными кислотами, поскольку их сопряженными кислотами являются *алканы*, то есть самые слабые

в ряду протонных кислот. На этом основан газометрический метод Чугаева – Церевитинова количественного определения подвижного водорода в органических соединениях и становится понятной чрезвычайная чувствительность реактивов Гриньяра даже к следам влаги.

$$CH_3MgBr + HX \longrightarrow CH_4\uparrow + MgBrX$$
основание

где HX = минеральные и карбоновые кислоты, H_2O, ROH, HC≡CR, RNH_2, RSH, и др.

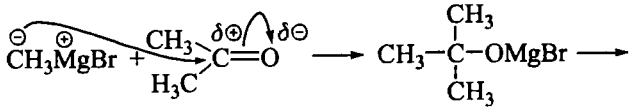
Реактивы Гриньяра как нуклеофилы реагируют с соединениями, обладающими электрофильными свойствами.

Алкилгалогениды (медленно!) реагируют с реактивами Гриньяра по механизмам S_N2 и $E2$ при комнатной температуре, что позволяет достаточно гладко и с высокими выходами получать реактивы Гриньяра взаимодействием алкилгалогенидов с магнием (см. выше).

$$CH_3CH_2Br + C_2H_5MgBr \xrightarrow{S_N2} C_2H_5{-}C_2H_5 + MgBr_2$$
(медленно при 25 °C)

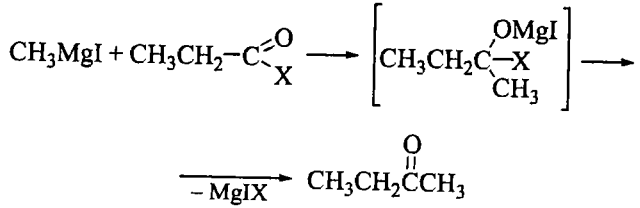
$$CH_3CH_2Br + C_2H_5MgBr \xrightarrow{E2} C_2H_6 + CH_2{=}CH_2 + MgBr_2$$
(медленно при 25 °C)

Альдегиды и *кетоны* легко взаимодействуют с реактивами Гриньяра, образуя с хорошими выходами вторичные (из альдегидов), третичные (из кетонов) или первичные (из формальдегида) спирты.



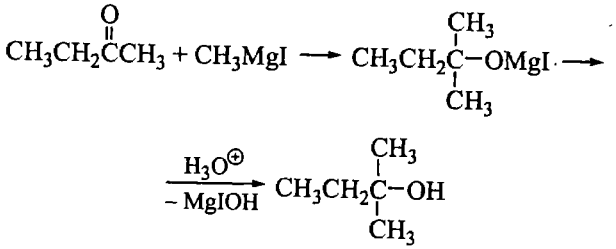
$$\xrightarrow{H_2O/HCl} (CH_3)_3COH + MgBrCl$$

Производные карбоновых кислот при взаимодействии с реактивами Гриньяра образуют сначала кетоны:

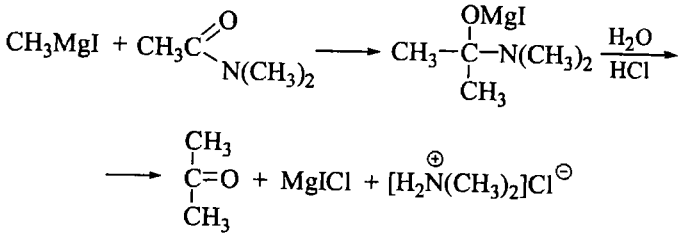


где X = Hal, OR, NR_2

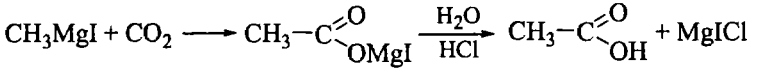
которые далее могут превращаться в третичные спирты:



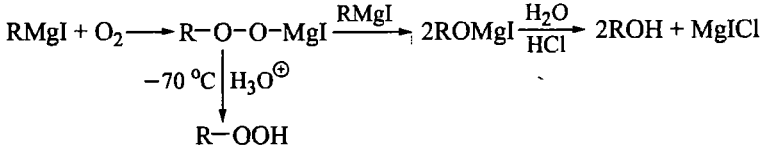
Следует иметь в виду, что галогенангидриды образуют сразу третичные спирты, но при низких температурах кетоны все же выделить можно, а при использовании кадмийорганических соединений кетоны образуются с хорошим выходом. Сложные эфиры дают третичные спирты, а N,N-дизамещенные амиды после кислотного гидролиза продукта первоначального присоединения одного моля RMgX — кетоны.



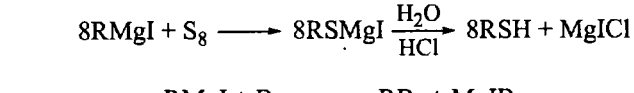
При взаимодействии реактива Гриньяра с *диоксидом углерода* образуются карбоновые кислоты.



Реакции с кислородом, серой и галогенами иллюстрируют высокую реакционную способность реактивов Гриньяра и имеют определенное препаративное значение. Окисление реактивов Гриньяра кислородом в зависимости от его концентрации, порядка смешения реагентов и температуры можно осуществить до спиртов или гидропероксидов по схеме:

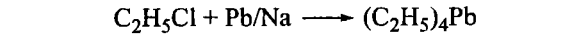


Действием серы и галогенов реактивы Гриньяра превращаются в меркаптаны и галогеналкилы соответственно:



27.4. Практическое значение металлорганических соединений

Одним из наиболее известных и крупнотоннажных продуктов среди металлорганических соединений остается тетраэтилсвинец (ТЭС), хотя в последние годы его производство значительно сокращается.



Тетраэтилсвинец, т. кип. 200 °С, растворим в органических соединениях, используется в качестве антидетонаци-

онной присадки к бензину в виде *этиловой жидкости* — *гомогенной* смеси ТЭС (50–63%) и галогенуглеводородов (~ 40% C_2H_5Br, 1,2-дибромэтана, 1,2-дибромпропана, хлорнафталина), авиабензина (4–6%), антиоксиданта (*n*-гидроксидифениламин, 0,02–0,03%), красителя. Добавка галогенуглеводородов необходима для переведения оксида свинца PbO, образующегося при окислении ТЭС, в летучий бромид свинца, чтобы предотвратить отложение свинца на стенках цилиндров. Огромный вред для окружающей среды обусловлен высокой токсичностью и летучестью как самого ТЭС, так и продуктов его сгорания и связан с их попаданием в дыхательные пути.

Алюминий-, титан-, литий-, натрий- и кальцийорганические соединения применяются в промышленности в качестве катализаторов анионной и координационной полимеризации олефинов, алкадиенов, получения алкенов-1 — исходного сырья в синтезе жирных спиртов и в других реакциях.

Ртутьорганические соединения, например, этилртутьхлорид, используют в качестве *фунгицидов* для протравливания семян.

Магний-, литий-, цинк- и кадмийорганические соединения, особенно первые два, широко используются в тонком органическом синтезе как активные универсальные реагенты при решении задачи введения содержащегося в них углеводородного фрагмента в структуру синтезируемого соединения.

Задачи и упражнения

1. Какие продукты образуются при взаимодействии изопропилбромида с магнием в тетрагидрофуране при 25 °С и при кипячении?

2. Какие из приведенных ниже реакций осуществимы? Уточните условия, укажите продукты реакций.

а) $C_2H_5Cl + Mg \longrightarrow$

б) $C_2H_5Cl + Hg \longrightarrow$

в) $(CH_3)_2Hg + Mg \longrightarrow$

г) $(CH_3)_2Mg + Li \longrightarrow$

д) $CH_3MgI + CdCl_2 \longrightarrow$

е) $CH_3MgI + NaCl \longrightarrow$

ж) $(CH_3)_2Ca + Zn \longrightarrow$

з) $CH_2=CH-Br + CH_3CH_2Na \longrightarrow$

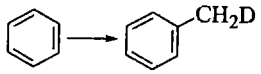
и) $CH_3Na + CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow{25\,^\circ C}$

к) $CH_3MgI + CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow{25\,^\circ C}$

3. Осуществите синтезы:

а) $CH_4 \longrightarrow CH_3-C\equiv CD$

б) $C_3H_8 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle D}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle D}{C}}-CH_3$

в) 

г) $C_3H_8 \longrightarrow$ *трет*-C_4H_9OH

д) $CH\equiv CH \longrightarrow CH_3C\equiv C-COOH$

е) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2SH$

ж) $CH_3C(=O)H \longrightarrow CH_3-CHOH-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_3$

з) $CH_3COOH \longrightarrow$ *трет*-C_4H_9OH

Литература

1. **Чичибабин А. Е.** Основные начала органической химии: В 2 т. — М.: Госхимиздат, 1963.
2. **Беккер Г.** Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977.
3. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии: В 2 т. — М.: Мир, 1982.
4. **Краснов К. С.** Молекулы и химическая связь. — М.: Высш. шк., 1977.
5. **Ким А. М., Кутолин С. А.** Квантово-химические расчеты и компьютерное моделирование свойств органических соединений. — Новосибирск: Изд-во НГПИ, 1992.
6. **Хабердитцл В.** Строение материи и химическая связь. — М.: Мир, 1974.
7. **Компанеец А. С.** Что такое квантовая механика? — М.: Наука, 1977.
8. **Пиментел Дж., Спратли Р.** Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М.: Мир, 1973.
9. **Шилл Г.** Катенаны, ротаксаны, узлы.— М.: Мир, 1973.
10. **Ингольд К.** Теоретические основы органической химии. — М.: Мир, 1973.
11. **Робертс Дж., Кассерио М.** Основы органической химии: В 2 т. — М.: Мир, 1978.
12. **Ким А. М., Кутолин С. А.** Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений. — Новосибирск: Изд-во НГПИ, 1992.
13. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. — М.: Мир, 1976.
14. **Гиллеспи Р.** Геометрия молекул. — М.: Мир, 1975.
15. **Энергии** разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974.
16. **Бацанов С. С.** Электроотрицательность элементов и химическая связь. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
17. **Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.** Дипольные моменты в органической химии. — М.: Химия, 1968.
18. **Стрейтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. — М.: Мир, 1965.
19. **Дьюар М.** Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.

20. **Дьюар М.** Сверхсопряжение. — М.: Мир, 1965.
21. **Коптюг В. А.** Современные проблемы химии карбониевых ионов. — Новосибирск: Наука, 1975.
22. **Терентьев А. П., Потапов В. М.** Основы стереохимии. — М.: Химия, 1964.
23. **Илиэл Э.** Стереохимия соединений углерода. — М.: Мир, 1965.
24. **Илиэл Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.** Конформационный анализ. — М.: Мир, 1968.
25. **Cahn U. S., Ingold C. K., Prelog V.** Spezifikation der molecularen Chiralitat. // Angew. Chem. — 1966. — V. 78. — S. 413.
26. **Матье Ж., Панико Р.** Курс теоретических основ органической химии. — М.: Мир, 1975.
27. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. — М.: Высш. шк., 2001.
28. **Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.** Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Иностранная литература, 1948.
29. **Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1974.
30. **Боресков Г. К.** Катализ. Вопросы теории и практики. — Новосибирск: Наука, 1987.
31. **Коптюг В. А.** Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983.
32. **Кирмсе В.** Химия карбенов. — М.: Мир, 1966.
33. **Современные** проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1967.
34. **Нениңеску К.** Органическая химия: В 2 т. — М.: Иностранная литература, 1962.
35. **Гаммет Л.** Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972.
36. **Альберт А., Сержент Е.** Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964.
37. **Шатенштейн А.И.** Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. — М.: АН СССР, 1960.
38. **Номенклатурные** правила ИЮПАК по химии. Органическая химия. Т. 2. Полутома 1 и 2. — М.: ВИНИТИ, 1979.
39. **Кост А. А., Сигитуллин Р. С., Терентьев А. П.** Упражнения и задачи по органической химии. — М.: Высш. шк., 1974.
40. **Караханов Р. А., Мкртычан В. Р., Фарафонов В. В., Бирюкова Д.** Номенклатура органических соединений. — М.: МИНГ, 1987.
41. **Бенкс Дж.** Названия органических соединений. — М.: Химия, 1980.
42. **Терней А.** Современная органическая химия: В 2 т. — М.: Мир, 1981.
43. **Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. — М.: Мир, 1974.

44. **Кери Ф., Сандберг Р.** Углубленный курс органической химии: В 2 кн. — М.: Химия, 1981.
45. **Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.** Органическая химия. — М.: Химия, 1979.
46. **Марч Дж.** Органическая химия: реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4 т. — М.: Мир, 1987.
47. **Каррер П.** Органическая химия. — Л.: Госхимиздат, 1962.
48. **Крам Д., Хеммонд Дж.** Органическая химия. — М.: Мир, 1964.
49. **Физер Л., Физер М.** Органическая химия: В 2 т. — М.: Химия, 1969.
50. **Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.** Начала органической химии: В 2 т. — М.: Мир, 1974.
51. **Нейланд О. Я.** Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1990.
52. **Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т.** Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1981.
53. **Перекалин В. В., Зонис С. А.** Органическая химия. — М.: Просвещение, 1982.
54. **Днепровский А. С., Темникова Т. И.** Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1991.
55. **Сайкс П.** Механизмы реакций в органической химии. — М.: Химия, 1991.
56. **Шабаров Ю. С.** Органическая химия: В 2 т. — М.: Химия, 1996.
57. **Нифантьев Э. Е., Миллиареси Е. Е.** Курс органической химии. — М.: Прометей, 1993.
58. **Березин Б. Д., Березин Д. Б.** Курс современной органической химии. — М.: Высш. шк., 1999.
59. **Общая** органическая химия: В 12 т. / Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1981.
60. **Семенов Н. Н.** Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. — М.: Знание, 1969.
61. **Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.** Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965.
62. **Денисов Е. Т., Ковалев Г. И.** Окисление и стабилизация реактивных топлив. — М.: Химия, 1983.
63. **Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.** Химическая физика старения и стабилизации полимеров. — М.: Наука, 1982.
64. **Шилов А. Е., Ола Дж. А., Фарук О. и др.** Активация и каталитические реакции алканов. — М.: Мир, 1992.
65. **Парнес З. Н., Курсанов Д. Н.** Реакции гидридного перемещения в органической химии. — М.: Наука, 1969.
66. **Пентегова В. А., Дубовенко Ж. В., Ралдугин В. А., Шмидт Э. Н.** Терпеноиды хвойных растений. — Новосибирск: Наука, 1987.
67. **Крылов Г. В., Марадулин И. И., Михеев Н. И., Козакова Н. Ф.** Пихта. — М.: Агропромиздат, 1986.

68. **Scott L. T., Gones M.** Rearrangements and interconversions of compounds of the formula $(CH)_n$ // Chem. Reviews. — 1972. — V. 72. — P. 181.
69. **Меландер Л.** Изотопные эффекты в скоростях реакций. — М.: Мир, 1964.
70. **Эндрюс Л., Кифер Р.** Молекулярные комплексы в органической химии. — М.: Мир, 1967.
71. **Коптюг В. А.** Изомеризация ароматических соединений. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.
72. **Рогинский В. А.** Фенольные антиоксиданты. — М.: Мир, 1988.
73. **Пальм В. А.** Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1977.
74. **Розенблит А. Б., Голендер В. Е.** Логико-комбинаторные методы в конструировании лекарственных веществ. — Рига: Зинатне, 1983.
75. **Кутолин С. А., Котюков В. И., Писиченко Г. М.** Кибернетические модели в материаловедении. — Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 1996.
76. **Печуро Н. С., Калкин В. Д., Песин О. Ю.** Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. — М.: Химия, 1986.
77. **Катализ** в C_1-химии / Под ред. В. Кайма. — Л.: Химия, 1987.
78. **Химикаты** для полимерных материалов: Справочник / Под ред. Б. Н. Горбунова. — М.: Химия, 1984.
79. **Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И.** Совместное получение фенола и ацетона. — М.: Госхимиздат, 1963.
80. **Ким А. М.** Химическая экология человека. — Новосибирск: Изд-во НГПУ, 1997.
81. **Хираока М.** Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986.
82. **Агрономов А. Е.** Избранные главы органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1974.
83. **Огородников С. К.** Формальдегид. — Л.: Химия, 1984.
84. **Бендер М.** Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. — М.: Мир, 1964.
85. **Овчинников Ю. А.** Биоорганическая химия. — М.: Просвещение, 1987.
86. **Пейн Ч., Пейн Л.** Как выбирать путь синтеза органических соединений. — М.: Мир, 1973.
87. **Репинская И. Б.** Ретросинтетический подход к планированию синтеза органических соединений. — Новосибирск: Изд-во НГУ, 1989.
88. **Темникова Т. И.** Курс теоретических основ органической химии. — Л.: Госхимиздат, 1962. — С. 496–798.
89. **Успехи** органической химии / Под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Мир, 1966. — Т. 3, с. 158–287.

90. **Morrison J. D., Mosher H. S.** Asymmetric Organic Reactions. — NY: Prentce-Hall, Englewood Cliffs, 1971.
91. **Малер Г., Кордес Ю.** Основы биологической химии. — М.: Мир, 1970.
92. **Ленинджер А.** Основы биохимии: В 3 т. — М.: Мир, 1985.
93. **Скурихин И. М., Нечаев А. П.** Все о пище с точки зрения химика. — М.: Высш. шк., 1991.
94. **Ворожцов Н. Н.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. — М.: Госхимиздат, 1955.
95. **Дайсон Г., Мей П.** Химия синтетических лекарственных веществ. — М.: Мир, 1964.
96. **Иванский В. И.** Химия гетероциклических соединений. — М.: Высш. шк., 1978.
97. **Пакетт Л.** Основы современной химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1971.
98. **Джоуль Дж., Смит Г.** Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1975.
99. **Patterson A. M., Capell L. T., Walker D. F.** The Ring Index. — 2nd Ed. — Washington: ACS, 1960.
100. **Михалева А. И., Гусарова Н. К.** Ацетилен: реакции и производные // Библиография научных трудов Б. А. Трофимова. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.
101. **Эфрос Л. С., Квитко И. Я.** Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. — Л.: Химия, 1971.
102. **Современные** проблемы органической химии // Тезисы докладов научной конференции, посвященной 70-летию со дня рождения академика В. А. Коптюга. — новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001.
103. **Ласло П.** Логика органического синтеза: В 2-х томах. — М.: Мир, 1998.

Предметный указатель

Автоокисление 282
– алканов 236
– алкенов 282
– альдегидов 601
– жиров 712
Агенты вулканизации 656
Агликон 766
Адамантан 373
Аденин 923
Аденозин 924
Аденозинтрифосфат 927
Адипонитрил 852
Адреналин 549, 849
Азобензол 804
Азо-*бис*(изобутиронитрил) 289, 352
Азоксибензол 804
Азулен 387
Акриламид 697
Акрилонитрил 340, 697
Акридин 933
Акрихин 931
Акролеин 545, 562, 573
Аксиальные водороды 370
Аланин 864, 874
Ализарин 421
Алкадиены 332
– бромирование 334
– гидрирование 336–337
– полимеризация 341–345
– получение 346–347
– присоединение
– – радикальное 337–338
– – электрофильное 334–336
– строение 332–334
– циклоприсоединение 338–341
Алканы 216
– галогенирование 226–228
– горение 231–232
– изомерия 219–220
– крекинг 242–244
– нитрование 228–229
– окисление 230–237
– – жидкофазное 232
– – твердофазное 232
– применение 216
– синтез 249–251
– – из метанола 249–250
– строение 218–219
– сульфирование 230
– сульфохлорирование 230
– физические свойства 220–221
Алкалицеллюлоза 798
Алкалоиды 353, 364, 929–932
Алкены 257
– бромирование 266–270
– гидрирование 260–264
– изомерия 258–259
– окисление 282–286
– полимеризация 288–291
– – анионная 292–293
– – катионная 291–292
– – координационная 293–295
– – радикальная 289
– получение 263, 295–303
– применение 286–288
– присоединение 260
– – воды 274
– – галогенов 278
– – галогеноводородов 278
– – гипогалогеноводородов 273–274
– – карбенов 279–280
– – карбоновых кислот 275
– – кислот 273

– – спиртов 275
– радикальное замещение 280–282
– строение 258–259
– физические свойства 257
Алкилбензолы 399, 401, 412–414, 420
Алкилирование 277
– алкенов 277
– алкинов
– аминов 829
– бензола 398–401
– β-дикарбонильных соединений 736
– фенолов 510–512
Алкины 310
– винилирование 317–318
– восстановление 320–321
– галогенирование 313
– димеризация 324
– изомерия 311
– карбонилирование 319–320
– кислотные свойства 322–323
– окисление 323
– окислительная поликонденсация 325
– применение 325–327
– присоединение
– – воды 315–316
– – галогеноводородов 314–315
– – карбенов 320
– – карбоновых кислот 316
– – спиртов 317, 318
– получение 327
– строение 310–312
– тетрамеризация 325
– тримеризация 324
– физические свойства 310
Алкогольдегидрогеназа 537
Алкогольоксидаза 780
Алкоголяты 496
Аллилхлорид 430, 469–470, 476, 545
Альдегид
– α-амилкоричный 617
– глицериновый 573–574
– кротоновый 340, 562, 585
– куминовый 610
– уксусный 315, 562, 568, 575, 585, 587, 614, 618–619, 621, 623, 664–665
Альдегиды 561
– альдольная конденсация 583–587
– восстановление 605–609
– галогенирование 597–600
– гидраты 571
– енолизация 580–581
– окисление 600–604
– полимеризация 575–576
– получение 617–623
– применение 610–617
– реакции
– – конденсации 577, 580, 589, 590–594, 596, 737
– – присоединения 565–597
– – – N-нуклеофилов 567–569
– – – O-нуклеофилов 569–576
– – – C-нуклеофилов 577
– – – n-нуклеофилов 577–579
– – – π-нуклеофилов 594–596
– – с PCl_5, Br_5 577
– строение 563–564
– физические свойства 562–563
Альбуцид 837
Альдрин 340, 485
Амарант 859
Амигдалин 766
Амидол 855
Амидопирин 613–614, 732, 922
Амиды
– восстановление 683
– гидролиз 681–682
– дегидратация 682
– кислотные свойства 682
– применение 691–695, 700–702
– получение 680, 704–705
Амилаза 787, 789–792
Амилоза 788, 790

Амилопектин 788–790
п-Аминоазобензол 853
Аминокислоты
– алкилирование 868
– ацилирование 868–869
– биосинтез 865–875
– диазотирование 870
– кислотно-основные свойства 866–867
– незаменимые 863
– реакции
– – по –COOH группе 867–868
– – по $–NH_2$ группе 868–870
– – по –COOH и $–NH_2$ группам 870–872
– строение 866–868
Аминопласты 611–612
Аминотрансфераза 831
Аминофенол 809, 851, 855
Амины 821
– алкилирование 829
– ацилирование 829–830
– кислотные свойства 827
– окисление 839–840
– основные свойства 827–828
– применение 850–857
– расщепление по Гофману 834
– реакции
– – азосочетания 847–849
– – с азотистой кислотой 840–844
– – с альдегидами 828, 831–832, 837–839
– – электрофильного замещения 834–835
– синтез 808–810, 821, 858
– строение 825, 826
– физические свойства 821–825
Амфетамин 850
Анализ
– ассоциативный 727–728
– конформационный 132
– корреляционный 522–525
– ретросинтетический 718–720
Анальгин 613–614, 732, 922
Ангидрид
– гексагидрофталевый 696
– глутаровый 646
– малеиновый 340, 420, 908, 909
– пиромеллитовый 696, 701
– тетрабромфталевый 696
– уксусный 402, 538, 575, 614, 664–665
– фталевый 420, 421, 514, 646, 869
– янтарный 646
Ангидриды карбоновых кислот
– восстановление 683
– гидролиз 678
– применение 691–695
– получение 664, 704
– реакции
– – с аминами 681, 704
– – с аммиаком 704
– – со спиртами 703
Анестезин 693
Анетол 533
Анизол 505, 511, 522
Анилин 808, 816, 822, 825, 831, 834, 835
Анилиновый желтый 853
Анион-радикалы 176–177
Аннулены 386–387
Аномеры 759–760, 763–764, 770–771, 782
Антиоксиданты 519, 542–543
Антипирены 475, 696, 714
Антипирин 732, 921–922
Антистатик 696, 714
Антрахинон 420–421
Антрацен 387–388, 415–416, 419–421, 423
– галогенирование 419
– гидрирование 421
– окисление 419
– сульфирование 419
Арабиноза 754, 755, 778
Арабит 778

Арбутин 534, 766
Арилгалогениды 430, 460–468
Ароматичность 383–384, 386, 387
Аспирин 514–515, 693
Атом
– ковалентные радиусы 54, 74–76
– электроотрицательность 53, 79–82
Атропин 930
Аурамин 854
Аценафтен 423
Аценафтилен 426
Ацетали 572–574, 744
Ацетамидин 803
Ацетанилид 836
Ацетилацетон 566, 582, 689
Ацетилнитрат 805, 818
Ацетилхлорид 639
Ацетилхолинхлорид 556
Ацетон 517–518, 546, 563, 597, 606–607, 615–617, 619
Ацетонитрил 673, 692, 803
Ацетоуксусный эфир 689–690
– алкилирование 690–691
– ацилирование 690–691
– в синтезах 729–732
– таутомерия 689
Ацетофенон 621
Ацилали 574–575
Ацилирование
– аминов 829–830
– бензола 402–403, 410, 735
– β-дикарбонильных соединений 736
Ацилоин 686

Белки
– денатурация 885
– простые 874, 880
– сложные 880–881
– структура 880–886
– – первичная 881–882
– – вторичная 882–884
– – третичная 884–885
– – четвертичная 885
Бензальдегид 562, 596, 601, 603, 617, 620, 621, 831
Бензвален 380
Бензидин 810, 853
Бензилхлорид 469, 479
Бензоилазид 804
Бензоилхлорид 639
Бензоин 596
Бензол 378
– алкилирование 398–401
– ацилирование 402–403
– бромирование 389–390
– галогенирование 396–397
– гидрирование 404
– дейтерообмен 394–395
– нитрование 395–396
– реакции присоединения
– – – радикальные 403
– – – карбенов 404
– строение 378–383
– сульфирование 397–398
Бензохинон 340, 531
Бензпирен 387
Бетаин 868
Билирубин 910, 911
Бисаболен 360
Бисфенол А 517–518, 541
Бифенил 427
Бомбикол 287
Борнеол 357, 360
Борнилацетат 360, 361
Бриллиантовый зеленый 838
Брожение 779
– лимоннокислое 781
– молочнокислое 780
– спиртовое 779
– уксуснокислое 780
Броманилин 834
Бромацетон 479
Бромбензол 390
Бромсукцинимид 281

Бутадиен
– бромирование 334
– полимеризация 337, 342
– получение 323, 324, 346, 578–579, 612
– строение 93, 96, 332–334
Бутен 257–259
Бутиролактам 871
Бутиролактон 650, 871

Валеролактон 650
Валидол 694
Валиномицин 557–558
Вальденовское обращение 440
Ваниль 767
Веронал 732
Взрывчатые вещества 539–540, 816–818
Винилацетат 326, 660
Винилацетилен 321, 324
Винилфторид 98
Винилхлорид 468–469, 475
Витамин
– A 354, 361, 363
– B_2 787
– B_6 787, 913
– C 694, 787
– E 787
– K 787
– PP 787
Вулканизация 345
– агенты 656

Галактоза 755, 756
Галогенангидриды
– восстановление 683
– гидролиз 678
– получение 704
– реакции
– – с аминами 704
– – со спиртами 703
Галогенкарбоновые кислоты 641, 647, 649–650
Галогенуглеводороды 430
– изомерия 433
– получение 479–484
– применение 474–479
– реакции
– – восстановительного расщепления 460–462
– – нуклеофильного замещения S_N2 и S_N1 типов 437–452
– – отщепления $E2$ и $E1$ типов 453–460
– – α-отщепления 458
– – радикального замещения 462–463
– строение 433–435
– физические свойства 431–433
Галоформная реакция 599–600
Гваякол 534
Гексабромбензол 475
Гексаметилендиамин 660, 852
Гексафторбензол 474
Гексахлоран 403, 478, 485
Гексахлорбензол 470, 474
Гексахлорциклогексан 403
Гексоген 613
Гем 910, 911
Гемицеллюлоза 791
Гемоглобин 883–885, 910–911
Гераниилацетат 692
Гераниол 287, 350, 355, 532
Гербициды 541–542, 661–662, 669
Героин 931
Гетероциклические соединения 195, 888
– с двумя гетероатомами 914–923
– – – галогенирование 917–918
– – – кислотно-основные свойства 915–916
– – – нитрование 918
– – – нуклеофильное замещение 919–920
– – – реакции по азоту 916
– – – сульфирование 918–919

– с одним гетероатомом 892–914
– – – алкилирование 902–903
– – – ацилирование 903
– – – галогенирование 900–902
– – – кислотно-основные свойства 893–896
– – – нитрование 898–899
– – – нуклеофильное замещение 905–906
– – – реакции присоединения 906–907
– – – реакции со слабыми электрофилами 904–905
– – – строение 889–892
– – – сульфирование 899–900
– – – электрофильное замещение 896–905
Гиббереллины 654–655
Гидразин 265, 804
Гидразобензол 804, 809, 810
Гидратцеллюлоза 798
Гидроксикарбоновые кислоты 647–650
Гидроксиламин 567–568, 570, 804, 811, 840
Гидролиз
– амидов 678
– ангидридов 678
– галогенангидридов 678
– жиров 712
– нитрилов 678
– сложных эфиров 676–679
Гидрориформинг 244, 245
Гидрохинон 492, 530–531
Гиосциамин 930
Гистамин 849, 874
Гистидин 865, 910, 915
Гликоген 752, 788, 789, 790
Гликозидная связь 766, 782, 789, 790, 792
Гликозиды 765–768
Гликолипиды 710
Гликоновые кислоты 775
Глицерин 476, 489, 492, 530, 533, 544–545, 588–589, 656
Глицин 864, 874
Глобин 910
Глюкоза 753–755, 756, 758, 759, 764, 776, 778–781, 787
Глюкозидаза 787
Гуанин 924, 926, 928
Гуанозин 926
Гумулен 359, 360
Гуттаперча 344

ДДТ 477, 485
Дегидробензол 426
Дезалкилирование 401
Дезаминирование 872
2-Дезокси-*D*-рибоза 755, 768
Декалин 421–422
Декарбоксилаза 873–874
Декарбоксилирование 637, 642, 643, 651, 739, 872–874
Декарбонилирование 739
Декстрин 752, 789–790
Диазониевые соли 841, 842, 844–849
– азосочетание 847–849
– реакции
– – замещения на
– – – бром 845
– – – водород 846
– – – гидроксил 845
– – – иод 846
– – – нитрогруппу 845
– – – фтор 846
– – – хлор 845
– – – цианогруппу 845
– – восстановления до гидразинов 847
Диазотирование 842, 844
Диамантан 373
Ди(*п*-аминофениловый) эфир 852
Диастереомеры 116, 126, 128, 130
Диафен ФП 616, 843

Дибазол 662–663
Дибензантрацен 387, 388
Дибензоилпероксид 289
Диборан 56
Дибутилсебацинат 696
2,6-Ди(*трет*-бутил)фенол 511–512
Диглим 555
Диенофилы 338, 340
Диимин 264, 265
Дикарбонильные соединения 687–691
Дикарбоновые кислоты 644–647, 653
Дильдрин 478
Диметиламин 822, 829
Диметиламиноазобензол 859
N,N-Диметиланилин 822, 838
Диметилсульфат 500
Диметилтерефталат 540–541
Диметилформамид 692
Диметилфталат 695
Динамит 540
Динитробензол 807, 813, 814, 816, 819, 846–847
Динитротолуол 815, 820
2,4-Динитрофенол 466
2,4-Динитрохлорбензол 466
Диоксан 550, 556
Диоксин 479
Диоктилфталат 696
Дисахариды 752, 781–787, 795
Дифенам 4Н 851
Дифенил 423
Дифтордихлорметан 470, 473, 475, 477
1,2-Дихлорэтан 470, 474
Дициклогексилкарбодиимид 376
Диэтиленгликоль 555
Дурол 664
ДЭТА 414, 695

Енолизация 580–581
Енолят-анионы 580–581, 583, 598, 599, 685, 689, 890
Жасмон 374
Жасмонлактон 693
Живица 353, 360
Жиры 705–713
– автоокисление 712–713
– биологическая роль 711–712
– гидрогенизация 712
– гидролиз 712
– гликоглицериды 706
– глицерофосфолипиды 706, 708
– полимеризация 712–713
– состав 706–710
– сфингофосфолипиды 706, 708
– триглицериды 706, 707, 708, 711

Защита 740
– С–Н связи 745–746
– С=О группы 744–745
– N–H связи 743–744
– О–Н связи 741–742, 745
Защитные группы 740
Зимаза 779

Изобутан 218, 219, 221, 247
Изобутилен 238, 247, 553
Изомеризация
– алканов 238, 247
– алкилбензолов 401
– циклоалканов 247, 368, 372
Изомерия 108
– геометрическая (*цис-*, *транс-*) 110, 111
– конформационная 130–132
– оптическая 111, 113, 114, 119, 120, 128
– пространственная 108, 110
– структурная 108–110
– – положения (*орто-*, *мета-*, *пара-*) 404–405
Изомеры 108, 109
Изооктан 221, 241
Изопентан 347
Изопрен 341, 345, 347, 348, 354, 612–613

Изопропилизобутират 718–719
Изохинолин 889
Изоэвгенол 534
Илиды 175, 177–178, 833
Имидазол 889, 890, 914–918
Инверсия 786
Инвертаза 786, 787
Индол 889
Инсулин 878
Ионол 512, 519
Иононы 375, 616–617
Иприт 478
Ирганокс 1010 543
Ироны 375, 610

Кадаверин 849
Кадинен 360
Камфен 357, 360
Камфора 353, 357–358, 610
Канифоль 353
Капролактам 522, 700, 872
Капрон 872
Карбазол 423
Карбанионы 174
Карбгемоглобин 911
Карбены 175, 437
Карбитолы 555
Карбокатионы 173, 175
– перегруппировки 399, 458, 842
– ряд устойчивости 173, 335, 450
Карбоновые кислоты
– водородные связи 631
– восстановление 639, 640
– галогенирование 640, 641
– декарбоксилирование 642–643
– диссоциация 635
– кислотность 636–637
– кислотно-основные свойства 635–637
– реакции
– – с аминами 705
– – со спиртами 638–639, 703
– – с PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ 639
– получение 641, 663–667
– применение 644–645, 655–663
– производные 673–674
– строение 628–631, 635
– физические свойства 631–635
– электролиз солей 643
Карвакрол 533
Карвон 357, 609
Карен 357, 360
Кариофиллен 359, 360
Каротин 362–363
Катализ
– гетерогенный 158–159, 162
– гомогенный 156–158
– общий кислотный или основный 157–158
– специфический кислотный или основный 157–158
– ферментативный 166
Катализатор 156–157
Катализаторы
– бифункциональные 165
– Линдлара 321
– металлические 163
– металлокомплексные 165
– оксидные 163
– сульфидные 165
– Уилкинсона 264
– Фриделя – Крафтса 398, 402
– Циглера – Натта 293
Катенаны 58–60
Катион-радикалы 175–176
Каучук 342
– бутадиеннатриевый 392
– бутадиеннитрильный 343
– бутадиеновые 342–343
– бутадиенстирольный 343
– бутил 343
– вулканизация 345
– изопреновый 344–345
– хлоропреновый 344
Квадрициклен 373
Кверцитрин 766–767
Кетали 574
Кетон Михлера 838

Кетоны
– альдольно-кротоновая конденсация 578, 583–588, 592
– восстановление 605–609
– галогенирование 597–598
– енолизация 580–582
– окисление 604, 605
– получение 617–623
– применение 610–617
– реакции
– – присоединения 565– 580
– – конденсации 589–594
– – с PCl_5, PBr_5 577
– физические свойства 562–563
Кефалины 707, 710
Кинетический изотопный эффект 391–392
Кислота
– абиетиновая 361
– адипиновая 376, 620, 646, 653, 660, 664
– акриловая 319, 649
– *п*-аминобензойная 679, 693
– *п*-аминосалициловая 662
– апокамфорная 374–375
– аспарагиновая 832, 864, 872
– барбитуровая 732
– бензойная 414, 605, 652
– винные 630, 648
– галловая 535, 648
– гидроксамовая 811
– глицериновая 573
– глутаминовая 832
– глутаровая 644, 646
– глюконовая 776, 787
– глюкуроновая 777
– дигалловая 535
– дифеновая 420–421
– камфорная 374
– карболовая 537
– кетоглутаровая 832
– коричная 595, 653
– лактобацилловая 374
– лауриновая 633, 652, 656, 707, 711
– левопимаровая 361
– лимонная 648, 781, 786, 787
– линолевая 707, 709, 711, 713
– линоленовая 707, 709, 711, 713
– малеиновая 258, 259, 645, 664, 908–909
– малоновая 644, 646
– масляная 629, 632, 652
– метакриловая 653
– миристиновая 633, 652, 707, 709
– молочные 589, 608, 609, 648, 780
– мочевая 873
– муравьиная 537, 587, 652
– нафтионовая 853
– нафтойная 733
– нитроловая 812–813
– нитроновая 810
– нитроуксусная 642
– олеиновая 707, 708, 709
– пальмитиновая 633, 652, 707, 709, 711
– пикриновая 466, 505, 509, 540, 815, 817
– пимелиновая 645, 646
– пировиноградная 608, 779, 780, 873
– пирослизевая 908, 909
– пропионовая 629, 632
– салициловая 514–515, 648
– себациновая 645
– стеариновая 629, 633, 652, 656, 707, 709, 711
– сульфаниловая 835
– терефталевая 645, 660, 663
– толуиловая 414, 663–664
– трихлоруксусная 642
– трифторуксусная 186, 473
– труксиловая 374
– труксиновая 374

– уксусная 521, 536–537, 538, 605, 629, 652, 655, 656, 660, 664–665, 780
– фенилуксусная 662
– фталевая 414, 630, 645, 646, 656, 663, 664
– фуксинсернистая 855
– фумаровая 258, 259, 645, 653, 872
– хризантемовая 374
– щавелевая 644, 646, 653, 786
– щавелевоуксусная 831–832
– эллаговая 535
– яблочные 648, 787
– янтарная 630, 644, 646, 653
Кластеры 61
Клатраты 60–61
Кислотность
– карбоновых кислот 636, 646
– разбавленных растворов кислот 183–187
– сильных кислот 187–189
– функции кислотности Гаммета 187
– С–Н-кислот 591
Кодеин 931
Кокаин 930
Коксование угля 423, 424
Коллодий 797
Комплекс
– активированный 152, 154, 156
– Мейзенгеймера 467
– с переносом заряда 58, 815, 816
Конго красный 810, 853
Конденсация
– альдольно-кротоновая 583–589
– ацилоиновая 686–687
– бензоиновая 596–597
– сложноэфирная
– – Кляйзена 684–685
– – Дикмана 685–686
Кониин 929
Конифериновый 534, 766, 767
Консерванты 655–656
Константы
– автопротолиза 184
– диссоциации кислот 88–89, 91
– кислотности 185–187, 495
Конфигурация 114, 117
– абсолютная 121–125
– относительная 121–122
– – *L*-, *D*- 122, 125
– – *R*-, *S*- 122, 125
Конформации 130–132
Конформеры 132
Краун-эфиры 557–559
Крахмал 788, 789, 790, 792
Крезол 423, 490, 511, 512, 537
Крекинг 242
– типы 242–245
– химические превращения 245–248
Креозот 538
Криптанды 557, 558
Ксантогенат целлюлозы 798
Ксикаин 693–694
Ксиленол 512, 520
Ксилолы 400, 412, 414, 420, 423
Кубан 373
Кумол 399, 412

Лавсан 541
Лактамы 871
Лактиды 649
Лактоза 782, 784, 787
Лактоны 871
Лейкооснование 838
Лейцин 863, 864
Лецитины 706, 709–710
Лигнин 791, 796
Лидокаин 694
Лизергиновой кислоты диэтиламид (ЛСД) 932
Лизин 863, 864
Лизол 537
Ликопин 362
Лимонен 356, 357, 360
Линалиилацетат 692
Линалоол 355, 532
Линдан 478
Липаза 711
Липиды – см. Жиры
Лутидины 912

Магнийорганические соединения 940
– реакции
– – с алкилгалогенидами 941
– – с альдегидами и кетонами 941
– – с диоксидом углерода 943
– – с неметаллами 943
– – с производными карбоновых кислот 942
– – с Н-кислотами 940, 941
Мазут 217, 240–241, 243
Малахитовый зеленый 838
Малеимид Ф 851
Малеинимид 728
Малоновый эфир 594, 651, 691, 731–732
Мальтаза 768, 787, 790
Мальтоза 782, 787, 789, 790
Маннит 778–779
Манноза 754, 755–756, 771, 773, 774–775, 776, 778
Масла
– растительные 709, 711, 712– 713
– смазочные 241
– эфирные 353, 359, 375
Мед натуральный 786–787
Межмолекулярные взаимодействия 61–69
Мезитилен 412, 588
Меласса 786
Ментан 356
Ментол 357, 533, 694
Ментон 609
Метаболизм углеводов 794
Металлорганические соединения 935
– получение 938–940
– применение 943, 944
– строение 935–937
– физические свойства 936, 937
Метан
– получение 249, 250, 253
– хлорирование 222–227
Метилазид 804
Метилакрилат 289, 615
Метиламин 803, 821, 822
Метилвиолет 839
Метиленхлорид (метил хлористый) 227, 470, 471, 474
Метилметакрилат 289, 615, 697
Метилнитрит 804
Метиловый оранжевый (метилоранж) 853–854
Метилуретан 803
Метод
– валентных связей 43–44
– кумольный 518, 545
– молекулярных орбиталей 43–44
– резонанса 92, 95, 96
– Ружички 367
– Шоттена – Баумана 830
– Чугаева – Церевитинова 941
Метоксихлор 477
Метол 855
Метоний катион 237
Микоминоза 376
Мирцен 355
Мовеин 840
Моносахариды 752–755, 757–760
– алкилирование 769–770
– ацилирование 770–771
– брожение 779–781
– восстановление 778–779
– конформации 762–763
– окисление 775–778
– открытые формы 753–757
– реакции
– – с гидроксиламином 773–774
– – с синильной кислотой 774–775
– – с фенилгидразином 771–773

– строение 753–765
– таутомерия 764–765
– циклические формы 757–760
Морфин 931
Мочевина 732, 873, 885
Мускалур 287
Мускон 609
Мутаротация 758, 764, 782
Мыла 656, 657, 667, 668

Найлон 700
Нафталин 387–388, 415–422, 423–424, 425, 733
– алкилирование 417–418
– ацилирование 417, 733
– бромирование 417–418
– гидрирование 421–422
– нитрование 417–418
– окисление 419–420
– сульфирование 417–418
Неозон Д 851
Непредельные карбоновые кислоты 628, 650–652
Нерол 355, 532
Неролидол 358
Нефть 218, 239
– крекинг 242–245
– продукты перегонки 240–241
– происхождение 239–240
Никотин 929–930
Никотинамидадениндинуклеотид (НАД) 608, 779, 780
Нитрилы 674
– восстановление 683
– гидролиз 678
– получение 705
Нитроалканы 229
Нитроанилин 823, 835, 846
Нитробензол 805–809
Нитрозобензол 804, 809
Нитрометан 229, 805
Нитропропан 807, 808
Нитросоединения 805
– восстановление 808–810
– – алифатических 808
– – ароматических 808–810
– комплексы с переносом заряда 815, 816
– получение 818–821
– применение 816–818
– реакции
– – в углеводородном радикале 810
– – нуклеофильное замещение $-NO_2$ группы 814
– – радикальное замещение водорода 815
– – электрофильное замещение водорода 813
– – C_α–H связи нитроалканов 810–813
– строение 806
– физические свойства 806, 807
Нитротолуол 807, 820
Нитрофенол 465–466, 508–509
Нитроцеллюлозы 796–797
Нитроэтан 807, 818
Новокаин 679–680, 693
Норадреналин 849
Норборнадиен 341
Норборнан 373
Норкарадиен 404
Норсульфазол 837
Нуклеиновые кислоты 922, 923
– вторичная структура 928–929
– первичная структура 927
Нуклеозиды 768, 924–925
Нуклеотиды 925–927
Нуклеофильность 443–447
Нуклеофилы 174–175, 443–447
– ряд активности 174, 445

Обращение конфигурации 440
Озазоны 771–773
Озониды 284–285
Окисление
– алканов 230–237
– алкенов 282–286

– алкилбензолов 414
– алкинов 323
– альдегидов 600–604
– антрацена 420–421
– кетонов 604, 605
– моносахаридов 775–778
– нафталина 419–420
– спиртов 521
– фенантрена 419–421
– фенолов 518–521
Окись этилена – см. Эпоксиэтан
Оксазол 889, 890, 914, 917
Оксигемоглобин 910
Оксосинтез 665–666, 668
Октановое число 241–242
Октоген 817
Олигосахариды 752, 781
Олифа 713
Орбиталь 39, 40
– атомная 42–44, 46, 49
– молекулярная 42–44, 46, 47, 55–58
Ориентация при электрофильном замещении 405–411
Основания 180–182, 443
Основность 183–185, 192, 443
Оцимен 354, 355

Папаверин 931
Параформальдегид 575
Парацетамол 694
ПАСК 662
Патока 786
Пентабромфенол 508
Пентаинен 327
Пентан 347
Пентаэритрит 543, 587
Пеонин 766, 768
Пептидный синтез 871, 874–880
– твердофазный 878–880
Пептиды 863, 871
Первитин 850
Переаминирование 831, 872
Перегруппировка
– аллильная 470
– Бекмана 700, 705
– бензидиновая 810
– Гофмана 682, 739
– Курциуса 682
– Фриса 513
Переэтерификация 679–680, 703
Перфторизобутилен 477
Пестициды 485, 669, 670
Плазмохин 931
Планирование синтеза 718
– ретросинтетическое 718–727
– синтетическое 728–732
Пиколин 912
Пинен 357, 358, 360
Пиперидин 907
Пиразол 889, 890, 914–918
Пирамидон 922
Пиран 933
Пирен 387–388
Пиретрин 374
Пиретролон 374–375
Пиридин 423, 890–894, 896–900, 902, 903, 905, 907
Пиридинсульфотриоксид 899
Пиридоксаль 913–914
Пиридоксальфосфат 831–832, 914
Пиридоксамин 914
Пиридоксаминофосфат 831–832
Пиридоксин 913–914
Пиримидин 889, 914–916
Пирогаллол 490, 498, 531, 535
Пирокатехин 490, 498, 530, 531, 534
Пироксилин 797
Пиромеллитовый диангидрид 696, 701
Пиррол 890–904, 907
Пирролидин 907
Плазмохин 931
Пластификаторы 696
Платформинг 245

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 656–660, 667–669
– амфолитные 658–660
– анионоактивные 657
– катионоактивные 658
– неионогенные 657, 669
Полиакриламид 697
Полиакрилонитрил 692, 697
Полиамидоэфиры 852
Полиамиды 692, 698, 700
– алифатические 700
– ароматические 700, 701
Полиарилаты 698, 699
Полибензимидазолы 701, 702
Полибензоксазолы 701, 702
Полибутадиен 342–343
Поливинилацетат 697
Поливинилхлорид 469, 475
Полигексаметиленадипинамид 700
Поли-(2,6-диметил)фениленоксид 520
Полиизобутилен 292
Полиизопрен 344–345
Полиимидоэфиры 701
Полиимиды 700–701
Поликапроамид 700
Поликарбонаты 541, 698
Поликонденсация 289
Полимеризация 288–295
– анионная 292–293
– катионная 291–292
– координационная 293–295
– радикальная 289–290
Полимеры
– атактические 294
– изотактические 294
– синдиотактические 294
– стереорегулярные 295
Полиметилметакрилат 697
Полиолефины 288
Полипептиды 871, 874, 880–881, 884
Полипропилен 295
Полисахариды 753, 788–793
Полистирол 293, 295
Политетрафторэтилен 473, 475
Полифениленоксиды 520
Полиформальдегид 576, 612
Полиэтилен 288
– высокого давления (ПЭВД) 291
– низкого давления (ПЭНД) 295
Полиэтиленгликоль 657
Полиэтиленоксид 556–557
Полиэтилентерефталат 540–541, 698
Полиэфиры ароматические 520
Полуацетали 572, 583–584
Полукетали 572, 574
Порох
– бездымный 540
– дымный 540
Порфин 910
Правила старшинства 123–124
Правило
– ароматичности Хюккеля 383
– Гофмана 455
– Зайцева 455
– Марковникова 270, 271
Призман 373, 380
Пропен
– получение 247
Простагландины 653, 654
Процесс
– Башкирова 538
– Бергиуса 248
– Фишера – Тропша 249
Пурин 889, 915
Путресцин 849

Радикал 22–24
Радикалы свободные 172
– иминоксильные 839, 840
– ряд устойчивости 172–173
Рамноза 755, 766
Растворители
– апротонные 154–155
– инертные 156

– протонные 154
– электрофильные 156
Рацемат 116
Рацемизация 599
Реактив
– Гриньяра 940–943
– Толленса 775, 776, 782, 786
– Фелинга 775, 782, 786
– Чугаева 688
Реакция
– Блана 515, 878
– Вильямсона 498
– Виттига 721, 726
– водородного обмена 237, 238
– Вюрца 251–252, 461–462, 735
– Вюрца – Фиттига 462, 735
– галоформная 599, 600
– Генри 592, 737, 812
– гетеролитическая (ионная) 171
– гомолитическая (радикальная) 171
– Гофмана 834, 858
– Дарзана 276
– Дильса – Альдера 338–341, 727, 728
– Дюма 252, 739
– Зандмейера 845
– Зелинского – Геля – Фольгарда 640
– Иоцича 322
– Канниццаро 603–604
– Кижнера – Вольфа 607–608
– Клеменсена 607
– Кляйзена 592, 595
– Кневенагеля 592, 594, 738
– Кольбе 252, 514, 515, 643, 662, 735
– Коновалова 229
– Кучерова 315
– Манниха 812
– Меервейна – Понндорфа – Оппенауэра – Верлея 606, 607
– Мейера 811
– Михаэля 587, 588, 738
– мономолекулярная 148, 169
– Нефа 811
– Перкина 592, 595, 737
– Прилежаева 283
– сольволиза 437, 448
– Тищенко 604, 703
– Ульмана 499
– Фаворского 578, 592, 738
– Фриделя – Крафтса 398, 735
– Харраша 278–279
– Хунсдикера 739
– Чичибабина 905
– Шимана 846
– Эрлиха 904
Резина 345, 347, 348
Резиты 517
Резорцин 498, 530
Репелленты 694–695
Рибит 778
Рибоза 755, 765, 766, 778
Рибонуклеаза 878
Риботимидин 925
Риформинг 243–244
Ротаксаны 58–60

Салицин 535
Сахар
– инвертный 786
– солодовый 787
Сахароза 781–782, 783, 786, 787
Светостабилизаторы 695
Связи
– дипольный момент 79–82
– длина 75, 76
– энергии разрыва 78, 79
Связь гликозидная 766, 789–790, 792
– пептидная 875–877, 882–883
Связь химическая 41, 48–61
– водородная 54, 62, 67–69, 883, 915, 929
– в твердых телах 68–69
– двухэлектронная многоцентровая 55–56, 57–58

– ионная 52
– ковалентная 53, 58, 69
– комплекс с переносом заряда 58
– π-комплекс 57–58
– нольэлектронная 49, 58
– одноэлектронная 52
– σ-связь 49, 71–73
– π-связь 49, 55, 72–73
– семиполярная 53
– электрон-дефицитная 56
– электрон-избыточная 55
Семикарбазид 566, 570
Серотонин 849
Синтез
– Арндта – Эйстерта 734
– Вильямсона 498
– Гриньяра 666
– карбоновых кислот 730–731
– кетонов 727, 729
– пептидный 874–880
Синтетические моющие средства (СМС) 539, 657–659, 668–669
Синтетический эквивалент 720
Синтоны 720
– нуклеофильные 721
– электрофильные 722
Сирингин 535
Скипидар 353, 357, 359
Смола каменноугольная 423, 425
Смолы
– алкидные 699
– глифталевые 699
– меламиноформальдегидные 612
– мочевиноформальдегидные 611
– фенолформальдегидные 515–517, 611, 613
– – новолачные 516–517
– – резиты 517
– – резольные 517
– эпоксидные 699
Сополимеры 342–343
Сопряжение
– π–π типа 92
– p–π типа 92
– σ–π типа 102
Сопряженные соединения 92–93
– строение 93–99
Сорбит 778
Спазмолитин 693
Спираны 119
Спирт
– аллиловый 470
– амиловый 795
– бензиловый 603–604
– бутиловый 491, 536
– *втор*-бутиловый 440, 546
– *трет*-бутиловый 456, 489, 491, 546
– виниловый 316
– изобутиловый 547
– изопропиловый 489, 491, 521, 536, 544
– конифериловый 534
– кротиловый 470
– α-метилаллиловый 470
– метиловый 536, 537, 538, 544, 548
– β-фенилэтиловый 556
– этиловый 489, 491, 521, 531, 536–537, 544, 786, 795
– – гидролизный 544
– – пищевой 536
Спирты
– дегидратация 506, 507
– дегидрирование 521
– кислотные свойства 494–496
– нуклеофильное замещение 501–505
– окисление 521
– реакции с
– – алкилгалогенидами, спиртами 498, 499
– – альдегидами и кетонами 499, 500
– – карбоновыми кислотами и их производными 500
– – кислотами Льюиса 497–498
– – минеральными кислотами и их галогенангидридами 500, 501
– – Н-кислотами 496–497
– получение 543–547
– применение 531–533, 536–541
– физические свойства 490–493
Спирты многоатомные 489, 529–531
Стереоспецифичность 454
Стероиды 354
Стильбазол 912
Стимуляторы роста растений 654–655
Стирол 289, 293, 295, 305
Стрептоцид
– белый 836
– красный 835–836
Структуры предельные (резонансные) 92, 95–98
Сульфадимезин 837
Сульфадиметоксин 837
Сульфамиды 835–837
Сульфаниламиды 835–837
Сульфацил 837

Талидомид 716
Таутомерия 108, 110
– амино-имино 913
– кето-енольная 580–583
– кольчато-цепная 764, 765
– оксо-окси 913, 920–921
– пиримидиновых и пуриновых оснований 922–923
Телергон 655
Теория
– активированного комплекса 154
– гибридизации Полинга – Слейтера 70, 76
– жестких и мягких кислот и оснований Пирсона 180, 191
– кислот и оснований Льюиса 180, 190
– КЛО Корсунского 525–526
– напряжения Байера 366–367
– протолитическая кислот и оснований Бренстеда – Лоури 180, 181–182
– радикалов 22–23
– столкновений 152–154
– типов 24–25
– химического строения Бутлерова 25–26
– электролитической диссоциации Аррениуса 180–181, 182
– электронная строения атомов 28
– электронных эффектов 86
Терпены 353–363
– моно- 354–358
– сескви- 358–361
– ди- 361–362
Терпин 357
Терпингидрат 357
Терпинен 356
Терпинеол 357, 360
Терпинолен 356
Тетрагидрофуран 907, 908–909
Тетралин 422, 620
Тетралон 620
Тетранитропентаэритрит 540
Тетрафторэтилен 473, 475
Тетрахлорэтилен 470, 474
Тетрацен 387, 388
Тетрацианэтилен 340
Тетраэтилсвинец 242, 476, 943
Тетрил 816, 817
Тефлон 473, 475–476
Тиазол 889, 890, 914, 916–919
Тимидин 925
Тимин 923, 924, 928
Тимол 533, 538
Тионафтен 889
Тиосемикарбазид 566, 570

Тиофен 890–894, 896
Тирамин 476, 849
Толуидин 822–823, 830
Толуол 412, 423, 424
Топливо моторное 241
– синтетическое 248
Трансформация 720
– расчленения 720
– функциональной группы 720
Трегалоза 781, 785, 787
Треоза 762
Треонин 863, 864
Триацетатцеллюлоза 797–798
Триацетонамин 615, 839
2,4,6-Триброманилин 834
2,4,6-Трибромфенол 508
Триизобутилалюминий (ТИБА) 556
Триметиламин 803, 822, 849
2,4,6-Тринитроанизол 467
Тринитробензол 807, 815–816
Тринитроглицерин 539–540
Тринитротолуол 807, 819–820
2,4,6-Тринитрофенетол 468
2,4,6-Тринитрофенол 466
Тринитроцеллюлоза 797
Три(*п*-нонилфенил)фосфит 501
Триоксан 575
Триптамин 874
Триптофан 863, 865, 874
Трифенилфосфин 264
Тропилий катион 386
Трополон 91–92
Тротил 816, 817, 820
ТЭН 540, 816, 817

Углеводы 752
Углерод четыреххлористый – см. Четыреххлористый углерод
Ундека-γ-лактон 693
Уравнение
– Аррениуса 152
– Гаммета 523–524
– Гейзенберга 34
– де Бройля 32
– изотермы Вант-Гоффа 147
– КЛО Корсунского 525–526
– Ленарда – Джонса 67
– Максвелла – Больцмана 140
– Планка 31
– Эйнштейна 32
Урацил 923, 924, 928
Уретаны 803
Уридин 925
Уроновые кислоты 777
Уротропин 613

Фарнезол 358, 532
Фелландрен 356, 360
Фенантрен 387–388, 415, 418, 423
– бромирование 418
– нитрование 418
– окисление 421
– сульфирование 418
Фенетол 499
Фенилаланин 863, 865
Фенилгидразин 804, 847
Фенилендиамин 852
Фенозан-1 512, 543, 679
Фенозан-23 543, 679, 695
Фенозан-30 695
Фенокси-радикал 518–520
Фенолы
– азосочетание 848
– алкилирование 510–512
– ацилирование 513–514
– восстановление 522
– галогенирование 508
– кислотные свойства 494–496
– конденсация
– – с ацетоном 517–518
– – с формальдегидом 515–517
– нитрование 508, 509
– нуклеофильное замещение 505
– нуклеофильные свойства 501–505
– окисление 518–521
– основные свойства 497
– применение 540–543, 548
– получение 545–546
– реакция с CO_2 514
– строение 493
– сульфирование 509–510
– физические свойства 490–493
Фенолфталеин 514
Феноласты 611
Феносафранин 840
Ферменты 166, 588–589
Феромоны 287, 655
Ферроцен 57, 385
Фитогормоны 655
Фитол 361, 533
Флавинадениндинуклеотид (ФАД) 872–873
Флуорен 423, 621
Флуоренон 621
Формалин 571
Формальдегид 562, 576, 611–614, 617, 618, 623
Форон 615
Фосген 471–472, 477, 541, 838, 868
Фосфатидилсерины 710
Фосфатидилхолины 709
Фосфатидилэтаноламины 710
Фосфатидовые кислоты 708
Фосфит НФ 501
Фосфолипиды 708–710, 712
Фотореактивы цветной фотографии 855–857
Фреон 12 470, 473, 475, 477
Фруктоза 753–755, 761, 764, 766, 771–772, 773, 776, 778, 786–787, 788
Фталазол 837
Фторбензол 846
Фторопласт-4 475, 476
Фукоза 755
Фуксин 855
Фульвен 427
Фунгициды 944
Фуран 426, 889–892, 894, 896, 909
Фуроин 908
Фурфурол 908

Хиральность 115–116
Хиральный центр 116, 120, 123, 125, 129–130
Хинин 930–931
Хинолин 423, 889
Хлораль 571
Хлоральгидрат 571
Хлорамбуцил 478
Хлорамфеникол 747–748
Хлорацетофенон 479
Хлорбензол 474, 476
Хлордан 478
Хлоропрен 324, 341, 344
Хлорофилл 910, 911
Хлороформ 227, 228, 470, 471, 474, 477
Холестерин 708
Холинхлорид 556
Хризен 387–388
Хризоидин 862

Цвиттер-ион 866
Целлобиаза 787, 792
Целлобиоза 782, 787
Целлозольвы 555
Целлулоид 797
Целлюлаза 787, 792
Целлюлоза 752, 791–793, 795–798
– ацетилирование 797–798
– нитрование 796–797
– получение бумаги 795–796
Циангидрины 579, 580
Цибетон 609
Циклоалканы 364
– конденсированные 365
– мостиковые 365
– спирановые 366
– строение 366–367
– химические свойства 371–372
Циклобутадиен 384
Циклобутан 368
Циклогексан 369–371, 382
– конформации 369, 370
– получение 372–373

Циклогексанол 376, 522, 547, 619
Циклогексанон 582, 608, 616, 619, 620, 700
Циклогексен 338, 382, 546
Циклогептатриен 386, 404
Циклонит 613
Циклооктатетраен 325, 386
Циклопентадиен 384–386
Циклопентан 369
Циклопентанон 605, 686
Циклопропан 368
Циклопропен 383, 384
Циклоцитраль 616
Цинеролон 374–375
Цистеин 865
Цитидин 925
Цитозин 923, 928
Цитраль 356, 610, 616
Цитронеллаль 356, 610
Цитронеллол 355, 532

Число октановое 241
Четыреххлористый углерод 227–228, 470, 471–472, 473, 474, 477

Шелк
– ацетатный 798
– вискозный 798
– медноаммиачный 798
– натуральный 883

Эвгенол 534
Экваториальные атомы водорода 370
Экзальтолид 693
Экология
– алканов 253–255
– алкенов 303–305
– алкинов 327, 328
– альдегидов и кетонов 623, 624
– ароматических углеводородов 424, 425
– галогенуглеводородов 484, 485
– диеновых углеводородов 347–349
– карбоновых кислот 667–670
– производных карбоновых кислот 713, 714
– синтетических материалов 713, 714
– спиртов и фенолов 547, 548
– углеводов 799, 800
Электроотрицательность 79–81
Электрофилы 173–174
Электрофорез 867
Элементарные процессы
– ассоциация 168
– диссоциация 167
– окисление и восстановление 167, 171
– синхронные 168
– электронное возбуждение 166–167
Эмульсин 768, 787
Энантиомеры 116–119, 121
– *эритро-*, *трео-* 128–129
Энергия
– активации 151–152, 161, 167
– внутренняя 137–138, 142
– свободная 145
Энтальпия (теплосодержание) 137, 145
Энтропия 145–147
Эпимеризация 776
Эпимеры 773
Эпоксиэтан 554–557
Эстрагол 533–534
Этан 221
Этил
– фтористый 477
– хлористый 476, 477
Этилацетат 539, 604
Этилен
– бромирование 266–270
– гидратация 274–275
– гидрирование 261–263

– полимеризация 290, 293–295
– получение 295
– окисление 282–286
– строение 72–73
Этиленгликоль 489, 492, 530, 555
Этиленимин 301
Этиленхлоргидрин 555
Эфедрин 850, 932
Эфедрон 932
Эфир
– ацетоуксусный 566, 594, 729, 730–731
– бензилмалоновый 725
– *трет*-бутилметиловый 538
– диметиловый 109
– дифениловый 499
– диэтиловый 493, 498, 539
– малоновый 566, 594, 651, 690, 691, 729, 731–732
– натрацетоуксусный 690, 691
– натрмалоновый 691, 725
Эфирные масла 353, 357, 359
Эфиры
– бензиловые 741
– метиловые 742
– тетрагидропирановые 741
– триметилсилиловые 742
– трифенилметиловые 741
Эфиры простые
– в реакциях S_N2 и S_N1 замещения 552
– в реакциях $E2$ и $E1$ отщепления 553
– окисление 553–554
– основные свойства 551
– получение 498, 500–501
– применение 555, 556
– физические свойства 550
Эфиры сложные
– восстановление 683
– гидролиз 676–679
– образование амидов 681
– переэтерификация 679–680, 703
– получение 703
– применение 692–695
– реакции
– – с металлорганическими соединениями 589, 684
– – по C_α–H связи 684–687
Эффект
– индуктивный 87–90, 104
– – закономерности 89–90
– мезомерный 87, 99–104
– – закономерности 101–102
– поля 88
– пространственные 87, 103–104, 411
– сверхсопряжения 102

Учебное издание

Ким Александр Михайлович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *Л. А. Федотова*
Художник *В. А. Кривобоков*
Технический редактор *В. Н. Морошкин*
Корректор *Л. А. Федотова*
Компьютерная верстка *Т. В. Велигжанина*

Лицензия ЛР № 000349 от 22.10.99
Гигиенический сертификат № 54.НЦ.02.953.П.134.11.01 от 20.11.01

Подписано в печать 11.07.02. Формат 84 × 108/32. Бумага газетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 51. Уч.-изд. л. 47. Тираж 2400 экз. Заказ № 153

Сибирское университетское издательство
630058, г. Новосибирск, ул. Русская, 39

Отпечатано в типографии Сибирского издательско-полиграфического и книготоргового предприятия «Наука» РАН
630077, г. Новосибирск, ул. Станиславского, 25

СИБИРСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

УЧЕБНАЯ, МЕТОДИЧЕСКАЯ, СПРАВОЧНАЯ, НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ, ДЕЛОВАЯ И ДРУГАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ВСЕМ ОТРАСЛЯМ ЗНАНИЯ

- Студентам, аспирантам и педагогам высших учебных заведений
- Педагогам и учащимся общеобразовательных школ, гимназий и колледжей
- Руководителям и специалистам органов управления образованием
- Руководителям и специалистам различных отраслей хозяйства
- Научным работникам
- Широкому кругу читателей

НАШИ ИЗДАНИЯ СПРАШИВАЙТЕ В МАГАЗИНАХ «ТОП-КНИГИ»:

www.top-kniga.ru

ГДЕ ПРИОБРЕСТИ КНИГИ СИБИРСКОГО УНИВЕРСИТЕТСКОГО ИЗДАТЕЛЬСТВА

МОСКВА			
«ДеЛи»*	ст. м. «Красносельская»	ул. Гаврикова, 7/9, оф. 26	264-99-47
Книжные киоски «ДеЛи»	ст. м. «Сокол»	Волоколамское шоссе, 11, МГУПП	
	ст. м. «Волгоградский пр-т»	ул. Талалихина, 33, МГУПБ	
«Инфра-М»	ст. м. «Петровско-Разумовская»	Димитровское шоссе, 107, ВИСХОМ	485-71-77, 485-76-18
«Книготорг»	ст. м. «Семеновская»	ул. М. Семеновская, 16	964-42-00, 964-49-00
«Кнорус»	ст. м. «Рижская»	ул. Б. Переяславская, 46	280-02-07, 280-72-54
«ЦКНБ»	ст. м. «Калужская»	ул. Бутлерова, 17	330-00-78, 330-32-35
«ЦПЛ»	ст. м. «Авиамоторная»	ул. Авиамоторная, 50	273-06-33, 273-76-75
«Академкнига»		ул. Вавилова, 55/7	124-55-00, 125-30-38
«Библиоглобус»	ст. м. «Лубянка»	ул. Мясницкая, 6	928-35-67, 924-46-80
«Дом деловой книги»	ст. м. «Пролетарская»	ул. Марксистская, 6	270-52-17, 270-52-18
«Дом технической книги»	ст. м. «Ленинский пр-т»	Ленинский пр., 40	137-68-88, 137-06-33
«Московский дом книги»	ст. м. «Арбатская»	ул. Н. Арбат, 8	290-35-80, 290-45-07

НОВОСИБИРСК			
Сибирское университетское издательство	Академгородок	ул. Русская, 35, к. 414	32-52-32, 33-77-82
«Топ-книга»	Академгородок	ул. Арбузова, 1/1	36-10-28
«Книги на Ватутина»	ст. м. «Пр. К. Маркса»	ул. Ватутина, 19	46-50-52
«Книжная долина»	Академгородок	ул. Ильича, 6	39-99-89
«Книжная ярмарка»	ст. м. «Гагаринская»	подземный переход	90-81-21
«Книжный мир»	ст. м. «Студенческая»	пр. Маркса, 51	46-19-67
«Книжный пассаж»	ст. м. «Пл. Ленина»	ул. Ленина, 10а	29-50-30
«Кругозор»	Первомайский район	ул. М. Ульяновой, 7	37-17-97
«Лига»	ст. м. «Октябрьская»	ул. Кирова, 80	66-28-07
«Мир книги»	Дзержинский район	пр. Дзержинского, 34	77-07-38
«Сибирский дом книги»	ст. м. «Заельцовская»	Красный пр., 153	26-62-39
Центр учебной литературы	Ленинский район	ул. Станиславского, 2/1	40-36-25
Центр учебной литературы 2	ст. м. «Пл. Гарина-Михайловского»	ул. Красноярская, 34	20-13-18

ДРУГИЕ ГОРОДА РОССИИ			
Барнаул	«Книжный мир»	пр. Социалистический, 117а	36-57-84, 38-18-72
Белгород	«Книгомир»	ул. Чернышевского, 6	32-12-49
Бердск	ТД «Мир»	ул. Горького, 6	3-19-33, 3-19-22
Бийск	«Книжный двор»	ул. Васильева, 36	33-23-87
Екатеринбург	«Мир книги»	ул. 8 Марта	71-18-87
Златоуст	«Фолиант»	ул. 40 лет Победы, 11	33-466
Ижевск	«Книжный мир»	ул. Горького, 51	51-33-38
Иркутск	«Книги»	пр. Маркса, 17	25-82-75
	«Книги на Чехова»	ул. Чехова, 19	27-54-72
Кемерово	«Книгомир»	пр. Октябрьский, 53/2	35-08-76, 35-15-43
	«КузбассКнига»	ул. Ноградская, 5	25-36-15
Киров	«Золотой век»	ул. Ленина, 65	69-20-38
Краснодар	«Книжный мир»	ул. Будённого, 147	55-18-14
Красноярск	«Книжный причал»	пр. Красноярский рабочий, 53	34-56-25
	«Книжный причал»	ул. Николаева, 15	24-46-07
	«Книжный причал»	ул. Сурикова, 12	59-08-06, 27-53-89
Нижний Новгород	«Книжный мир»	ул. Ленина, 72	58-01-11
	«Книжный мир на Варварке»	ул. Варварская, 10/25	19-65-01, 19-80-89
	«Книжный мир на Покровке»	ул. Звездинка, 8/15; ул. Б. Покровская, 54	78-04-55
Новокузнецк	«Планета»	ул. Кирова, 94	78-82-79
Озёрск	«Эрудит»	ул. Набережная, 59	2-05-80
Омск	«Книжный мир»	пр. Мира, 28	69-33-04
	«Книжный мир»	ул. Масленникова, 2	30-47-92
	«Книжный мир»	ул. Ленина, 17/19	24-32-54
Орел	«Книгомир»	пл. Поликарпова, 10	
Пенза	«Книгомир»	ул. Московская	55-14-85
Пермь	«Книгомир»	ул. Сибирская, 25	
	«Мир книги»	ул. Ленина, 47	12-46-44
Ростов-на-Дону	«Империя книг»	ул. Шеболдаева, 97/2	95-35-59
	«Книгомир»	пр. Будённовский, 7	62-40-78
	«Мир книги»	пр. Ворошиловский, 33	62-54-61
Самара	«Мир книги»	ул. Куйбышевская, 126а	32-98-14, 70-86-37
Саратов	«Книжный мир»	пр. Кирова, 32	27-91-84

* Полужирным шрифтом выделены фирмы, ведущие оптовую торговлю.

Саратов	«Книгомир»	ул. Аткарская, 66а	50-66-83
	«Книгомир»	ул. Московская, 66	
Сочи	«Книгомир»		60-91-59
Ставрополь	«Книжный мир»	ул. Мира, 337	35-47-90, 26-43-41
Сургут	«Книгомир»	ул. Республики, 74	24-23-71
Томск	«Книги»	ул. Смирнова, 36	72-51-01
	«Книги»	Иркутский тракт, 80/1	76-85-74
	«Книги на Ушайке»	Набережная р. Ушайки, 12	21-19-82, 22-22-33
	«Книжный мир»	ул. Ленина, 141	51-07-16, 51-07-17
	«Книжный мир»	ул. Нахимова, 15	42-53-89
	«Книжный мир»	ул. Ленина, 97а	54-13-32
Тюмень	«Книгомир»	ул. Тульская, 4	31-11-60
	«Книжная столица»	ул. Республики, 58	46-29-23
Улан-Удэ	«Книжная планета»	ул. Бабушкина, 15	33-09-08
Ульяновск	«Книгомир»	ул. Толстого, 38	41-29-47
Челябинск	«Книжная поляна»	пр. Ленина, 62	33-02-72
	«Книжная столица»	ул. Молодогвардейцев, 53	42-46-11
	«Книжная столица»	ул. Свободы, 66	65-96-14
	«Книжный на Гагарина»	ул. Гагарина, 40	51-26-86
	«Книжный экспресс»	ул. Васенко, 2	33-82-76
	«Мир книги»	ул. Кирова, 90	33-19-58, 33-23-59
БЕЛАРУСЬ			
Минск	**ИП «Чебаков С. В.»**	ул. Кольцова, 20-25	261-77-35, ф. 231-80-13
	ИП «Юзвук Н. Н.»	ул. З. Бедули, 6-59	236-54-65, ф. 219-09-08
УКРАИНА			
Киев	**ИКТФ «А.С.К.»**	ул. Желябова, 2	456-20-65, 441-77-70
	«Світ знань ИКТФ «А.С.К.»	ул. Желябова, 2	
	Фирма «ИНКОС	ул. маршала Рыбалко, 10/8	211-83-77

ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИНЫ	
www.biblio-globus.ru	Москва — курьерская доставка, Россия — почтовая доставка
www.top-kniga.ru	Доставка почтой по всему миру

КНИГА — ПОЧТОЙ	
Сибирское университетское издательство	630058, г. Новосибирск, ул. Русская, 35, ВКИ НГУ, комн. 414; тел./факс 32-52-32, 33-77-82; e-mail: info_sup@mail.ru
«Топ-книга»	630117, г. Новосибирск, а/я 117